Münster 1937_No 10 Phil DiSS

# Über Rhodan und Jodrhodan

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

an der Hohen Philosophischen und

Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Westfälischen Wilhelms-Universität

zu Münster

Vorgelegt von

Hellmuth Große-Oetringhaus

aus Dortmund-Dorstfeld

Münster 1936

Druckerei und Verlag wissenschaftlicher Werke

Konrad Triltsch / Würzburg

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1936.

Dekan: Herr Prof. Dr. Trier.

Referent: Herr Prof. Dr. H. P. Kaufmann.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0165

# Inhaltsverzeichnis.


Seite

Einleitung

**A. Neue Lösungsmittel für freies Rhodan**

1. Hexahydrotoluol . . . . . 2
2. Benzol . . . . . 3
3. Nitrobenzol . . . . . 5
4. Toluol . . . . . 6
5. Pentachloräthan . . . . . 7
6. Azetylentetrachlorid . . . . . 8
7. Ameisensäure . . . . . 9

**B. Die Anlagerungsgeschwindigkeit von freiem Rhodan in**

1. Nitrobenzol . . . . . 10
2. Benzol . . . . . 11
3. Pentachloräthan . . . . . 12
4. Ameisensäure . . . . . 12

**C. Verwendung von Jodrhodanlösungen**

1. Fettanalyse . . . . . 14—21
2. Kohlenwasserstoffanalyse . . . . . 21—45
   a) Untersuchung einheitlicher Kohlenwasserstoffe . . . . 23—27
   b) Untersuchung technischer Kohlenwasserstoffe 27—45
   (Benzine und Öle) . . . . . 45

**D. Über das Jodrhodan**

1. Versuche zur Darstellung von Jodrhodan . . . . . 46
2. Isolierung der Anlagerungsprodukte des Jodrhodans an ungesättigte Verbindungen, wie . . . . . 47
   a) Elaidinsäure . . . . . 48
   b) Ölsäure , . . . . . 52
   c) Erucasäure . . . . . 52
   d) Vinylessigsäure . . . . . 53
   e) Antipyrin . . . . . 54
   f) Äthylen . . . . . 54
   g) Azetylen . . . . . 55
   h) Styrol . . . . . 56
   i) Anethol . . . . . 56
   k) Tiglinsäure, Salizylsäure, Zimtsäure . . . . . 56

**E. Experimenteller Teil**

1. 10-Rhodan-9-jod-stearinsäure . . . . . 56
2. 10-Rhodan-elaidinsäure . . . . . 57
3. Octadecanon-10-säure-1 . . . . . 57
4. Reduktion der 10-Rhodan-9-jod-stearinsäure . . . . . 57

Seite

5. Ölsäure-jodrhodanid . . . . . 57
6. Ölsäure-monorhodanid . . . . . 57
7. Octadecanon-10-säure-1 . . . . . 58
8. Reduktion des Ölsäure-jodrhodanids . . . . . 58
9. 14-Rhodan-13-jod-behensäure . . . . . 58
10. 14-Rhodan-erucasäure . . . . . 58
11. Dokosanon-14-säure-1 . . . . . 58
12. Reduktion des Erucasäure-jodrhodanids . . . . . 59
13. Vinylessigsäure-jodrhodanid . . . . . 59
14. Verseifung von Vinylessigsäure-jodrhodanid . . . . . 59
15. Antipyrin und Jodrhodan . . . . . 59
16. Bis-(1-Phenyl-2, 3-Dimethyl-5-Pyrazolonyl)-4-disulfid . . . 59
17. Äthylen-jodrhodanid . . . . . 60
18 Verseifung des Äthylen-jodrhodanids . . . . . 60
19. Anlagerung von Jodrhodan an Azetylen . . . . . 60
20. Verseifung des Anlagerungsproduktes von Jodrhodan an Azetylen . . . . . 60
21. Styrol-jodrhodanid . . . . . 61
22. Verseifung des Styrol-jodrhodanids . . . . . 61
23. Anethol-jodrhodanid . . . . . 61
24. Tiglinsäure, Zimtsäure, Salizylsäure und Jodrhodan . . . 62

**F. Notiz über das Bromrhodan** . . . . . 62

Die Tatsache, daß sich das zuerst von E. Söderbäck[1]) isolierte freie Rhodan an ungesättigte Verbindungen anlagert, wurde von H. P. Kaufmann und seinen Mitarbeitern zunächst rein präparativ gefunden. Mit J. Liepe[2]) konnte bewiesen werden, daß Äthylen, Styrol und Antipyrin mit Rhodan unter Bildung von Dirhodaniden reagieren. Gemeinsam mit E. Gindsberg[3]) wurden die Dirhodanide von ungesättigten Fettsäuren bezw. der Umsetzungsprodukte isoliert, so z. B. von Elaidin- und Brassidinsäure, die als kristalline Verbindungen anfielen; aus Ölsäure und Erukasäure konnten nur ölige Produkte erhalten werden.

Damit war die Grundlage der Rhodanometrie geschaffen, die titrimetrisch die mengenmäßige Anlagerung des Rhodans an ungesättigte Verbindungen verfolgt. Hier gestattete die partielle Anlagerung des Rhodans die Aufstellung einer neuen Kennzahl, der Rhodanzahl. Da auf halogenometrischem Wege die gesamten Doppelbindungen abgesättigt werden, auf rhodanometrischem Wege aber nur ein Teil, lassen sich die von Jodzahl und Rhodanzahl in vielen Fällen auf rein titrimetrischem Wege ermittelten Einzelbestandteile von Gemischen organischer Verbindungen quantitativ erfassen. Mit H. Barich[4]) wurde dieser Gedankengang auf dem Gebiete der ätherischen Öle, gemeinsam mit H. Wette[5]) zuerst auf dem Gebiet der Fettanalyse verfolgt. Da die Titerbeständigkeit des freien Rhodans und seine Aktivität in den zunächst verwandten organischen Lösungsmitteln nicht ausreichte, stellten H. P. Kaufmann mit H. Wette[6]) erstmalig Rhodanlösungen in Eisessig her. Letztere sind durch Destillation über Phosphorpentoxyd, zweckmäßiger durch Zusatz von Essigsäureanhydrid, wasserfrei gemacht. Die Rhodanometrie gehört heute zu dem eisernen Bestand der Fettanalyse. Die Rhodanzahlbestimmung wird im wesentlichen nach den nunmehr 10 Jahre zurückliegenden Vorschriften von H. P. Kaufmann durchgeführt.

Über die großen Erfolge der Rhodanometrie der Fette dürfte aber nicht vergessen werden, daß sie auch einige Schattenseiten hat. Dazu gehören in erster Linie die lange Reaktionsdauer und die begrenzte Titerbeständigkeit der Eisessiglösungen. Ich habe daher versucht, neue Lösungsmittel heranzuziehen und eine in kürzerer Zeit sich abspielende Addition des Rhodans an Fettsäuren zu verwirklichen.

---

[1]) Liebigs Anm. Chem. **419,** 217 (1919). Schon vor ihm bewiesen N. Bjerrum und A. Kirschner (vgl. Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan, Verlag Horst & Sohn, Kopenhagen 1918) die Existenz des freien Rhodans.
[2]) Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33,** 139.
[3]) S. Diss. E. Gindsberg.
[4]) Diss. H. Barich.
[5]) s. Diss. H. Wette.
[6]) Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **35,** 263, 675 (1925).

## A. Neue Lösungsmittel des freien Rhodans.

H. P. Kaufmann und Hansen-Schmidt[7]) hatten bereits Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äthylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Methylalkohol als Lösungsmittel benutzt. Ich verwandte nun Toluol, Benzol, Hexahydrotoluol, Nitrobenzol, Pentachloräthan, Azetylentetrachlorid und Ameisensäure, also vornehmlich Lösungsmittel der Technik, die billiger sind als der bisher zur Rhodanometrie notwendige Eisessig.

Die zur Verwendung gelangenden Lösungsmittel wurden zur vollständigen Trocknung mit 5% Essigsäureanhydrid 8 Tage in peinlichst getrockneten und zuvor mit conc. Salzsäure ausgespülten Gefäßen stehen gelassen. Da es bekannt ist, daß die Anwesenheit einer Säure stabilisierend auf Rhodanlösungen wirkt, wurde in weiteren Versuchen Eisessig (5%, 99—100%ig) zugesetzt. Essigsäureanhydrid und Eisessig waren reinste Präparate. Nach 8 Tagen stellte man in diesen Lösungsmitteln wie üblich aus Bleirhodanid („Kahlbaum") und Brom (pro analysi) eine etwa $\frac{n}{10}$ Rhodanlösung her. Bei einer durchschnittlichen Temperatur von 20° standen die Lösungen im Dunkeln.

Die Gehaltsbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß jeweils 10 ccm der Rhodanlösung in einen trockenen 100 ccm-Schüttelkolben mit eingeschliffenem Stopfen abpipettiert wurden. Da sich die meisten der zur Anwendung gelangenden Lösungsmittel nicht mit Wasser mischten, mußten die Zugabe von 10 ccm einer 10%-igen wässrigen Kaliumjodidlösung und das darauf folgende Umschütteln möglichst schnell erfolgen, um Fehler durch Hydrolyse zu vermeiden. Je länger man mit dem Umschütteln wartet, desto größer ist die Möglichkeit, daß das Kaliumjodid der wässrigen Lösung an der Berührungszone von Wasser und organischem Lösungsmittel verbraucht wird. Die eintretende Hydrolyse kann zu erheblichen Fehlern führen. Das freigemachte Jod wurde mit einer $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert.

### Polymerisation des Rhodans in Hexahydrotoluol.

Das zur Anwendung gelangte Hexahydrotoluol war ein technisches Produkt (J.G.-Farben), das einmal unmittelbar benutzt, zu einem zweiten Versuch noch zweimal über Phosphorpentoxyd destilliert wurde. Die Lösungen waren anfangs wasserhell, aber schon nach 1—2 Tagen trat Trübung und danach Abscheidung eines an den Wänden festhaftenden, orangeroten Niederschlages von polymerem Rhodan ein, ohne daß die Lösung selbst sich verfärbte.

Obwohl soviel Brom zugesetzt wurde, daß eine $\frac{n}{10}$-Lösung resultieren mußte, ging die Konzentration über $\frac{7}{100}$n (4%ig) nicht hinaus. In dieser Eigenschaft erinnert das Hexahydrotoluol an die aliphatischen Benzine, die Rhodan zu etwa 3% (entsprechend etwa $\frac{n}{20}$ ) lösen.

1. Techn. Produkt (+ 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 0,3 | 100,2 |
| „ „ „ | 1,0 | 97,5 |
| „ „ „ | 1,3 | 96,9 |

[7]) s. Diss. Hansen-Schmidt; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **35**, 692—98 (1925).

| | | |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | 3,3 | 84,1 |
| „ „ „ | 4,3 | 81,3 |
| „ „ „ | 5,3 | 75,2 |
| „ „ „ | 6,4 | 66,7 |
| „ „ „ | 7,4 | 60,9 |
| „ „ „ | 11,4 | 32,9 |
| „ „ „ | 15,4 | 18,2 |
| „ „ „ | 18,4 | 12,8 |

2. Techn. Produkt, 2mal destilliert (+ 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 1,7 | 99,2 |
| „ „ „ | 1,96 | 97,7 |
| „ „ „ | 4,0 | 86,3 |
| „ „ „ | 5,0 | 79,7 |
| „ „ „ | 6,0 | 72,9 |
| „ „ „ | 7,0 | 64,8 |
| „ „ „ | 8,0 | 55,3 |
| „ „ „ | 12,0 | 32,0 |
| „ „ „ | 16,0 | 17,2 |
| „ „ „ | 19,0 | 12,0 |

3. Techn. Produkt (+ 5% Essigsäureanhydrid, + 5% Eisessig).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 1,5 | 81,1 |
| „ „ „ | 4,9 | 69,9 |
| „ „ „ | 5,9 | 64,9 |
| „ „ „ | 8,1 | 62,5 |
| „ „ „ | 10,9 | 55,1 |
| „ „ „ | 14,8 | 42,1 |
| „ „ „ | 18,3 | 31,2 |
| „ „ „ | 21,8 | 19,8 |
| „ „ „ | 25,8 | 14,8 |
| „ „ „ | 28,0 | 10,8 |

Ergebnis: Die Beständigkeit von Lösungen des Rhodans in Hexahydrotoluol reicht nicht aus, um sie für die Rhodanometrie zu verwenden. Ein vierter Versuch, bei dem die Reinigung mit conc. Schwefelsäure vorgenommen wurde, brachte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. Hexahydrotoluol ist daher als Lösungsmittel für freies Rhodan unbrauchbar.

Wesentlich besser, ja sogar ausgezeichnet, erwiesen sich Benzol und seine Homologen. Vor allem erwies sich ersteres als bestes und titerbeständigstes Lösungsmittel, das selbst den Eisessig übertraf.

**Polymerisation des Rhodans in Benzol.**

Verschieden reine Sorten von Benzol wurden mit 5% Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflußkühler (Schliffapparatur) gekocht und in üblicher Weise zur Darstellung einer $\frac{n}{10}$-Rhodanlösung aus Bleirhodanid und Brom verwandt. Eigentümlich ist die schwachgelbe Farbe dieser Rhodanlösung; bei

noch so vorsichtiger Herstellung war stets eine gelbliche Färbung zu beobachten, selbst wenn man sie über Tierkohle filtriert. Ob die Farbe von einer Spur polymerisiertem Rhodan herrührt, oder ob das freie Rhodan sich mit gelblicher Farbe löst, soll dahingestellt bleiben; wahrscheinlich handelt es sich aber um eine geringfügige Polymerisation.

Die haltbarste Lösung wurde bei den Sorten „Benzol puriss." und „pro analysi" erzielt, wenn man sie mit 5% Essigsäureanhydrid und 5% Eisessig versetzte. Eine Abnahme des Titers konnte nach Ablauf von fast 50 Tagen nicht festgestellt werden.

Angewandt wurden:

Benzol purum (noch einmal dest.) } + 5% Essigsäureanhydrid
Benzol pro analysi (Merck) }

Benzol pro analysi (Merck) } + 5% Essigsäureanhydrid
Benzol puriss. } + 5% Eisessig.

1. Benzol pro analysi (Merck) (+ 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 0,3 | 100 |
| „ „ „ | 0,7 | 105 |
| „ „ „ | 1,5 | 99,4 |
| „ „ „ | 3,9 | 99,7 |
| „ „ „ | 7 | 99,5 |
| „ „ „ | 10 | 99,4 |
| „ „ „ | 12,9 | 99,3 |
| „ „ „ | 18,4 | 97,2 |
| „ „ „ | 21,9 | 93,9 |
| „ „ „ | 25,4 | 90,7 |

2. Benzol (purum) noch einmal dest.; + 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 0,3 | 99,4 |
| „ „ „ | 0,7 | 98,4 |
| „ „ „ | 1,5 | 98,1 |
| „ „ „ | 3,9 | 98,9 |
| „ „ „ | 6,9 | 98,4 |
| „ „ „ | 9,5 | 97,9 |
| „ „ „ | 12,9 | 97,3 |
| „ „ „ | 18,4 | 95,9 |
| „ „ „ | 21,9 | 95,0 |
| „ „ „ | 25,4 | 94,6 |

3. Benzol (pro analysi) (+ 5% Essigsäureanhydrid, + 5% Eisessig).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 2,4 | 100,1 |
| „ „ „ | 9,4 | 99,8 |
| „ „ „ | 13,3 | 100 |
| „ „ „ | 20,4 | 100,5 |

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | 26,6 | 99,8 |
| „ „ „ | 31,6 | 99,1 |
| „ „ „ | 38,6 | 99,1 |
| „ „ „ | 44,5 | 99,3 |

4. Benzol (puriss.) (+ 5% Essigsäureanhydrid, + 5% Eisessig).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 5,5 | 100,2 |
| „ „ „ | 12,4 | 100 |
| „ „ „ | 16,3 | 100,2 |
| „ „ „ | 23,4 | 100,7 |
| „ „ „ | 29,7 | 99,8 |
| „ „ „ | 34,7 | 99,5 |
| „ „ „ | 41,7 | 99,8 |
| „ „ „ | 47,5 | 100 |

Ergebnis: Lösungen von Rhodan in Benzol sind von außerordentlicher Beständigkeit. Die leichte Löslichkeit von Rhodan in Benzol gestattet außerdem die Verwendung dieses Lösungsmittels für präparative Arbeiten mit Rhodan. Dieses Ergebnis ist wohl auf die außerordentliche Stabilität des Benzolringes zurückzuführen.

Trotzdem sich Benzol somit als brauchbares Lösungsmittel für freies Rhodan erwies, wurden auch die übrigen, zu Anfang genannten Lösungsmittel herangezogen. Als billiges Lösungsmittel stand Nitrobenzol zur Verfügung. Nachdem gezeigt worden war, daß selbst Brom in Nitrobenzol beständig ist*), waren die Aussichten für das Rhodan nicht ungünstig.

**Polymerisation des Rhodans in Nitrobenzol.**

Angewandt wurde ein technisches Produkt der J.G.-Farben-Industrie, „Nitrobenzol IV" (ein doppelt dest. Produkt)**). Dieses kam unmittelbar zur Anwendung (+ 5% Essigsäureanhydrid); für einen zweiten Versuch wurde es bei gewöhnlichem Druck noch einmal destilliert. Auch in diesem Falle sollte der Zusatz von Eisessig studiert werden, wozu Nitrobenzol D ApV. verwandt wurde.

1. Nitrobenzol IV (techn.) (+ 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 0,4 | 99,8 |
| „ „ „ | 1,3 | 98,7 |
| „ „ „ | 3,7 | 98,5 |
| „ „ „ | 6,7 | 97,3 |
| „ „ „ | 9,8 | 94,9 |
| „ „ „ | 12,8 | 94,6 |
| „ „ „ | 18,2 | 91,4 |
| „ „ „ | 21,3 | 79,6 |
| „ „ „ | 24,8 | 33,6 |

*) Eine $\frac{n}{5}$ Lösung hatte noch nach 30 Tg. denselben %-Gehalt.

**) Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. H. P. Kaufmann.

Nach 18 Tagen war diese Lösung noch vollkommen klar; erst nach 21 Tagen war eine kleine Trübung zu beobachten, die dann rasch bis zur Undurchsichtigkeit zunahm. Vielleicht waren in dieser Lösung Verzögerungskatalysatoren vorhanden.

2. Nitrobenzol IV (1 mal dest.; + 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| " " " | 0,4 | 100 |
| " " " | 1,3 | 101,1 |
| " " " | 3,7 | 99,5 |
| " " " | 6,8 | 98,5 |
| " " " | 9,8 | 92,4 |
| " " " | 12,9 | 82,7 |
| " " " | 18,7 | 6,5 |

Die Lösung war nach 4 Tagen leicht getrübt; die darauf stärker werdende Polymerisation ist in 18 Tagen fast restlos beendet.

3. Nitrobenzol DApV (+ 5% Eisessig, + 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| " " " | 2,2 | 100,4 |
| " " " | 5,7 | 97,8 |
| " " " | 6,3 | 70,8 |
| " " " | 8,5 | — |

Ergebnis: Eine Lösung von Rhodan in Nitrobenzol ist ein labiles System, das auch durch Zusatz von Eisessig kaum meßbar stabilisiert wird.

Die Verwendbarkeit von Nitrobenzol als Lösungsmittel für freies Rhodan könnte im Hinblick auf die hohe Dielektrizitätskonstante (36) in Betracht kommen, wenn

a. die Addition an Doppelbindungen wesentlich schneller verliefe und bei der Rhodanzahl stehen bliebe,
b. Rhodan in Nitrobenzol auch bei Anwesenheit von rhodanierten Stoffen die gleiche Stabilität zumindest beibehielte.

**Polymerisation des Rhodans in Toluol.**

Die Lösung war wie bei Benzol schwach gelblich und zeigte eine außerordentliche Beständigkeit, die derjenigen des Rhodans in Benzol kaum nachstand. Auch hier konnte durch den Zusatz von 5% Eisessig eine bemerkenswerte Stabilisierung erzielt werden. Zur Anwendung gelangte Toluol (purum), das einmal über $P_2O_5$ destilliert worden war.

1. Toluol (reinst, schwefelfrei); (+ 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| " " " | 0,3 | 99,4 |
| " " " | 0,6 | 99,4 |
| " " " | 1,4 | 97,9 |

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | 3,8 | 98,7 |
| " " " | 6,9 | 98,2 |
| " " " | 9,9 | 97,1 |
| " " " | 12,9 | 96,9 |
| " " " | 18,4 | 94,7 |
| " " " | 21,9 | 93,4 |
| " " " | 25,4 | 91,7 |

2. Toluol (purum) (1mal dest.) (+ 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| " " " | 0,5 | 99,6 |
| " " " | 1,5 | 98,5 |
| " " " | 3,8 | 97,9 |
| " " " | 6,9 | 96,7 |
| " " " | 9,9 | 94,0 |
| " " " | 12,9 | 93,1 |
| " " " | 18,4 | 91,4 |
| " " " | 21,9 | 89,6 |
| " " " | 25,5 | 87,4 |

3. Toluol (reinst, schwefelfrei) (+ 5% Essigsäureanhydrid, + 5% Eisessig).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| " " " | 5,5 | 99,7 |
| " " " | 10,3 | 99,2 |
| " " " | 14,3 | 99,2 |
| " " " | 19,4 | 99,0 |
| " " " | 25,3 | 98,8 |
| " " " | 32,6 | 97,9 |
| " " " | 39,7 | 97,2 |
| " " " | 45,9 | 96,5 |

Ergebnis: Die Beständigkeit des freien Rhodans in Toluol läßt dieses Lösungsmittel für die Rhodanometrie brauchbar erscheinen. Die etwas geringere Stabilität solcher Lösungen könnte durch allmähliche Substitution erklärt werden, denn Toloul wird auch von Brom angegriffen.

**Polymerisation des freien Rhodans in Pentachloräthan.**

Lösungen von freiem Rhodan in Pentachloräthan zeigten eine unerwartete Beständigkeit. Der Titer der wasserhellen Lösungen nimmt zwar etwas ab, aber noch nach Monaten ist keine Spur von Verfärbung oder polymerem Niederschlag festzustellen. Diese Erscheinung wurde schon von H. P. Kaufmann und Hansen-Schmidt[7]) am Beispiel des Äthylenchlorids beobachtet. Ganz analog wäre auch hier eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$C Cl_3 \cdot CCl_2 \cdot H + (SCN)_2 = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot SCN + HSCN$$

möglich. Bemerkenswert ist, daß in diesem Falle zu einem technischen Produkt gegriffen wurde, das ohne jegliche Reinigung zur Anwendung kam.

---

[7]) s. S. 2.

1. Pentachloräthan (techn.) (+ 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 1,0 | 100 |
| „ „ „ | 4,2 | 99,0 |
| „ „ „ | 7,3 | 98,4 |
| „ „ „ | 12,7 | 97,8 |
| „ „ „ | 16,3 | 97,2 |
| „ „ „ | 19,8 | 96,1 |
| „ „ „ | 23,9 | 96,7 |
| „ „ „ | 26,6 | 96,2 |
| „ „ „ | 30,6 | 95,8 |
| „ „ „ | 35,8 | 96,3 |

2. Pentachloräthan (techn.) (+ 5% Essigsäureanhydrid, + 5% Eisessig).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 1,4 | 98,4 |
| „ „ „ | 5,0 | 97,3 |
| „ „ „ | 9,1 | 96,3 |
| „ „ „ | 11,9 | 96,1 |
| „ „ „ | 14,8 | 95,5 |
| „ „ „ | 20,0 | 94,7 |
| „ „ „ | 21,9 | 95,5 |
| „ „ „ | 24,9 | 93,8 |

Ergebnis: In Pentachloräthan ist auch im Verlauf von Monaten keine Polymerisation des freien Rhodans zu beobachten. Der Titer der Lösung nimmt zwar weiter ab, die Lösung selbst aber ist nach Monaten noch wasserhell. Die Titerbeständigkeit des Rhodans in diesem Lösungsmittel wäre für die Rhodanometrie hinreichend.

**Polymerisation des Rhodans in Azetylentetrachlorid.**

Lösungen von freiem Rhodan in Azetylentetrachlorid sind wasserhell. Das Azetylentetrachlorid (puriss.) entstammte der Firma Merck.

1. Azetylentetrachlorid (+ 5% Essigsäureanhydrid).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 0,4 | 99,9 |
| „ „ „ | 1,3 | 99,5 |
| „ „ „ | 3,7 | 99,4 |
| „ „ „ | 6,8 | 99,6 |
| „ „ „ | 9,8 | 99,0 |
| „ „ „ | 12,8 | 98,6 |
| „ „ „ | 18,3 | 98,0 |
| „ „ „ | 21,8 | 98,3 |
| „ „ „ | 25,4 | 97,8 |
| „ „ „ | 29,5 | 97,4 |
| „ „ „ | 32,2 | 97,4 |

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | 36,2 | 97,0 |
| „ „ „ | 41,4 | 96,3 |
| „ „ „ | 54,5 | 95,7 |

2. Azetylentetrachlorid (+ 5% Essigsäureanhydrid, + 5% Eisessig).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 1,4 | 98,2 |
| „ „ „ | 5,0 | 98,0 |
| „ „ „ | 6,0 | 97,4 |
| „ „ „ | 8,1 | 96,0 |
| „ „ „ | 10,9 | 96,3 |
| „ „ „ | 14,9 | 95,3 |
| „ „ „ | 20,0 | 93,2 |
| „ „ „ | 21,9 | 93,7 |
| „ „ „ | 25,9 | 92,3 |

Ergebnis: Die Titerbeständigkeit des freien Rhodans in Azetylentetrachlorid reicht aus, um als Lösungsmittel für die Rhodanometrie herangezogen zu werden. Faßt man die Ergebnisse über die chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe in dieser Hinsicht zusammen, so kommt allen Lösungen eine hohe Beständigkeit zu.

**Polymerisation des freien Rhodans in Ameisensäure.**

Ameisensäure als Lösungsmittel für die Rhodanometrie heranzuziehen, hatte seinen Grund in der hohen Dielektrizitätskonstanten (58). H. Kernstein und R. Hoffmann[8]), H. Lecher und A. Goebel[9]) konnten die Annahme Soederbäcks[10]) bestätigen, daß dem freien Rhodan eine bimolekulare Form zukommt: N≡C—S—S—C≡N. Da die Molekulargröße eines Stoffes stark vom Lösungsmittel abhängt, derart, daß sie um so kleiner, je größer die Dielektrizitätskonstante ist, so war in diesem Falle eine teilweise Dissoziation im Sinne der Gleichung

$$(SCN)_2 \rightleftarrows 2\,SCN$$

zu erwarten. Auf die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Rhodans in Ameisensäure soll später zurückgekommen werden.

Ameisensäure als Lösungsmittel für freies Rhodan bot indessen eine fast unüberbrückbare Schwierigkeit, nämlich die der vollständigen Entwässerung. Obwohl kristallisierte Ameisensäure zur Anwendung gelangte, reichte dieser Grad der Wasserfreiheit nicht aus. Trockenmittel, wie $P_2O_5$, Zinkchlorid etc., schieden wegen der Spaltung in Kohlenoxyd von vornherein aus. Da es bekannt ist, daß Essigsäureanhydrid mit Ameisensäure unter Bildung von Ameisensäureessigsäureanhydrid ($CH_3 \cdot COO \cdot OCH$) reagiert, so war ein Erfolg nur dann zu erwarten, wenn dieses entstehende Produkt selbst ein Trockenmittel darstellte. Darüber mußte der Versuch entscheiden. Die durch einen Goochtiegel filtrierten Rhodanlösungen waren zuvor mit 10% Essigsäureanhydrid versetzt worden.

---

[8]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 491 (1924).
[9]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2223 (1921).
[10]) Liebigs Ann. Chem. 419, 305 (1919).

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| " " " | 1,0 | 96,2 |
| " " " | 2,9 | 91,4 |
| " " " | 6,8 | 60,8 |
| " " " | 10,2 | 22,2 |
| " " " | 11,9 | 10,0 |
| " " " | 13,8 | 3,3 |

Ergebnis: Die Frage, ob eine wasserfreie Lösung vorlag, bleibt hinsichtlich der Unbeständigkeit des freien Rhodans in Ameisensäure offen, und damit ebenso die Frage, ob es überhaupt gelingt, solche Lösungen wenigstens einen Tag titerkonstant zu erhalten.

## B. Anlagerungsgeschwindigkeit von freiem Rhodan in Nitrobenzol, Benzol, Pentachloräthan, Ameisensäure bzw. von Gemischen derselben an ungesättigte Fettsäuren.

Nachdem so zahlreiche Lösungsmittel für das freie Rhodan gefunden worden waren, sollte die Brauchbarkeit derartiger Lösungen für die Rhodanometrie der Fette geprüft werden.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß eine für mehrere Titrationen ausreichende Fettmenge in eine 200 ccm-Schliff-Flasche mit soviel einer Rhodanlösung eingewogen wurde, daß einer Titration 20 ccm einer ca. $\frac{n}{10}$-Rhodanlösung entsprachen. Nach bestimmten Zeiten wurden 20 ccm abpipettiert und der Rhodangehalt bestimmt.

**Nitrobenzol** (+ 5% Essigsäureanhydrid, + 5% Eisessig).

Als Beispiel wurde Leinöl der Rhodanzahl 111,4 gewählt. Die anfangs klare Lösung trübte sich schon nach 2 Stunden bis zur vollständigen Undurchsichtigkeit. Da eine Substitution des freien Rhodans in Nitrobenzol unwahrscheinlich ist, wäre diese Erscheinung so zu deuten, daß das Rhodan in Nitrobenzol unter der Wirkung rhodanierter Produkte leichter polymerisiert, derart, daß ein Haltepunkt bei der Rhodanzahl nicht stattfindet.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 3,5 | 108,8 |
| 5 | 126,6 |
| 7,5 | 154,6 |

Um zu entscheiden, ob nicht doch dem freien Rhodan in Nitrobenzol, in Anbetracht der hohen Dielektrizitätskonstante dieses Lösungsmittels eine erhöhte Aktivität zukommt, die Substitutionen veranlassen könnte, wurden in einem zweiten Versuch 50% Benzol zugesetzt, zumal aus Vorversuchen hervorging, daß das freie Rhodan in Benzol außerordentlich inaktiv ist. Beispiel Leinöl Rh. Z. = 111,4.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 1 | 45,0 |
| 2 | 64,1 |

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 4 | 76,9 |
| 6 | 83,7 |
| 8 | 89,3 |
| 10 | 94,3 |
| 14 | 103,1 |
| 24 | 132,4 |
| 30 | 153,3 |
| 34 | 173,0 |

Der Versuch zeigt, daß in dieser Mischung dem freien Rhodan nicht einmal die Aktivität wie in Eisessig zukommt, ein Haltepunkt aber trotzdem nicht eintritt. Dies weist eindeutig auf die Instabilität solcher Rhodanlösungen gegenüber rhodanierten Produkten hin.

**Benzol.**

Das zur Prüfung gelangende Fett war wiederum Leinöl (Rh. Z. 111,4). Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, besitzt Rhodan in Benzol eine sehr kleine Aktivität. Die schon nach 6 Stunden eintretende und dann stärker werdende Trübung deutet auf Polymerisation hin.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 1 | 14,4 |
| 2 | 22,96 |
| 4 | 32,7 |
| 6 | 40,4 |
| 8 | 47,4 |
| 10 | 52,0 |
| 14 | 59,9 |
| 24 | 72,6 |
| 30 | 78,4 |
| 34 | 83,1 |
| 38 | 85,96 |
| 50 | 94,3 |
| 62 | 101,8 |
| 74 | 109,0 |

Im Hinblick auf die kleine Dielektrizitätskonstante des Benzols (2,3) wäre zur Erklärung dieser Tatbestände die Annahme einer höher polymeren Form als $(SCN)_2$ gegeben, etwa $(SCN)_4$ oder $(SCN)_6$. Nach W a l d e n [11]) verhalten sich nämlich die Polymeriegrade umgekehrt wie die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel. Die größere Beständigkeit von Rhodan in Benzol wäre dann aus diesem Grunde ohne weiteres verständlich, ebenso die Inaktivität; denn es ist ja eine bekannte Erscheinung, daß reaktionsfähige Stoffe einen großen Teil ihrer Aktivität einbüßen, wenn sie in einen höher polymeren Zustand übergehen (Aldehyde).

War die Aktivität einer $\frac{n}{10}$-Rhodan-Lösung in Benzol für die Rhodanometrie zu klein, so konnte durch Konzentrationssteigerung eine Erhöhung herbeigeführt werden. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, tritt aber dann die Erscheinung der Polymerisation unter der Wirkung rhodanierter Produkte noch stärker hervor.

---

[11]) Koll. Zeitschrift **27,** 97 (1920).

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 1 | 30,7 |
| 2 | 41,9 |
| 4 | 55,2 |
| 6 | 63,2 |
| 8 | 70,0 |
| 10 | 73,6 |
| 14 | 82,9 |
| 24 | 99,7 |
| 30 | 106,5 |
| 34 | 111,1 |
| 38,5 | 118,2 |

Auch am Beispiel der Elaidinsäure konnte dies festgestellt werden. Benzol erwies sich somit für die Rhodanometrie als ungeeignet.

**Pentachloräthan.**

Zur Anwendung gelangte Elaidinsäure (J.Z. 89,9). Die wasserhelle Lösung änderte während der Versuchsdauer von 75 Stunden die Farbe in keiner Weise. Weder Trübung noch Niederschläge waren zu beobachten.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 2 | 27,8 |
| 4 | 41,96 |
| 7 | 53,2 |
| 12 | 67,9 |
| 23 | 81,9 |
| 29 | 86,5 |
| 35 | 87,9 |
| 75 | 90,8 |

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, addiert Rhodan in Pentachloräthan zu langsam, etwa 10mal so langsam wie Rhodan in Eisessig. Da bei einer Versuchszeit von 75 Stunden schon Fehler durch Titerabnahme hineinspielen, war auch dieses Lösungsmittel für die Rhodanometrie unbrauchbar.

**Ameisensäure.**

Trotzdem Lösungen von Rhodan in Ameisensäure den Anforderungen der Rhodanometrie von vornherein nicht genügten, sollte die Brauchbarkeit doch geprüft werden. Im Hinblick auf die hohe Dielektrizitätskonstante war eine derartige Steigerung der Aktivität zu erwarten, daß ein Haltepunkt schon erreicht war, ehe die Titerabnahme merklich ins Gewicht fiel. Zudem war inzwischen beobachtet worden, daß ein geringer Zusatz von Jod Rhodanlösungen merklich stabilisiert. Die vollkommene Unlöslichkeit von Fetten in Ameisensäure und die Unmöglichkeit der Vermischung mit organischen Solventien machten den Zusatz von 20 Vol. % Eisessig notwendig. Schließlich gelangte eine Lösung von 500 ccm Ameisensäure, die zuvor mit 5% Essigsäureanhydrid versetzt war, 200 ccm Eisessig (mit 10% Essigsäureanhydrid) und 300 ccm Benzol (über Natrium getrocknet) zur Anwendung. Die Titerbeständigkeit dieser Lösung selbst durch den Zusatz von Jod (SCN : Jod = ca. 50 : 1) war aber auch jetzt noch nicht befriedigend.

| | Zeit in Stunden | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 14 | 96,6 |
| „ „ „ | 40 | 94,2 |
| „ „ „ | 62 | 92,2 |
| „ „ „ | 113 | 91,1 |
| „ „ „ | 145 | 88,8 |

Die Anwendung dieser Rhodanlösung (Beispiel Leinöl) zeigt indessen, zwar daß der Wert etwa ½ Stunde bei der Rhodanzahl stehen bleibt, dann aber weiter ansteigt. Eine nach 3 Stunden wiederholte Blindprobe ergab keine Abnahme des Titers. Auch zeigte die Lösung während der Versuchsdauer von 25 Stunden keinerlei Trübung noch einen Bodensatz von Polymerisationsprodukten.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 1 | 107,2 |
| 1,5 | 111,4 |
| 2 | 111,4 |
| 2,5 | 113,3 |
| 3 | 114,2 |
| 4,5 | 119,5 |
| 8 | 121,0 |
| 10 | 122,4 |
| 25 | 130,9 |

Der Versuch läßt den Schluß zu, daß Rhodan in Ameisensäure zu aktiv ist, wenn man an der Forderung eines längeren Haltepunktes festhält. Die Unterbrechung nach 2 Stunden würde richtigere Werte liefern. Dieses Lösungsmittel wurde trotzdem verworfen, da solche Lösungen zu unbeständig sind. Falls dieser Übelstand beseitigt werden könnte, wäre eine der Unbequemlichkeiten der Rhodanzahl, die zu lange Versuchsdauer, behoben. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß Leinöl eines derjenigen Fette ist, das den kürzesten Haltepunkt bei der Rhodanzahl besitzt (Eisessig ca. 5 Std.). Bei anderen Fetten wäre ein sich über längere Zeit erstreckender Haltepunkt zu erwarten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch vorstehende Versuche eine Verbesserung der Rhodanometrie nicht erreicht wurde. Fast scheint es so, als ob Eisessig gerade das Lösungsmittel ist, das zur Erzwingung der partiellen Anlagerung notwendig ist, die Versuchsdauer von 24 Stunden bleibt aber eine unumgängliche Forderung. Noch bleibt die Forderung offen, Rhodan in Eisessig zu stabilisieren. Wie später gezeigt wird, erreicht man durch den Zusatz geringer Mengen Jod (SCN : Jod = 50 : 1) eine bemerkenswerte Stabilisierung. Eine derartige Lösung ist 10 Tage titerkonstant und bleibt 1,5 Monate vollkommen klar.

| | Zeit in Tagen | Rhodangehalt in % |
|---|---|---|
| Nach Ablauf von | — | 100 |
| „ „ „ | 10 | 100,3 |
| „ „ „ | 28 | 93,1 |
| „ „ „ | 34 | 91,6 |
| „ „ „ | 38 | 90,3 |
| „ „ „ | 45 | 85,3 |

Die Vergleichslösung hatte nach 32 Tagen nur noch einen Gehalt von 87,2%. Die Zugabe dieser geringen Menge Jod beeinflußte die Rhodanzahlen in keiner Weise; über die Ergebnisse bei äquivalenten Mengen von Jod und Rhodan soll später berichtet werden.

Für die Herstellung von 1 L. Rhodanlösung ergäbe sich somit nachstehende Vorschrift: 750 ccm 99—100%iger Eisessig („Kahlbaum") werden mit 80 ccm Essigsäureanhydrid (frei von höheren Homolgen, „Merck") und 170 ccm Tetrachlorkohlenstoff (über $P_2O_5$ destilliert) mindestens 8 Tage in einer 1-Liter-Schliff-Flasche stehen gelassen. Nach dieser Zeit gibt man 30 g Bleirhodanid (Kahlbaum), das über $P_2O_5$ mindestens 8 Tage im Dunkeln im Exsiccator gestanden haben muß, und 3 ccm Brom (pro analysi) hinzu und schüttelt bis zur vollständigen Entfärbung, fügt zu dieser Lösung 0,2 g Jod und schüttelt bis zur Auflösung. Danach läßt man zweckmäßig etwa 5 Stunden stehen und filtriert d a n n e r s t durch ein trockenes Faltenfilter. Als sehr zweckmäßig hat sich das von der Firma „Schleicher & Schüll" hergestellte Faltenfilter Nr. 1107 (18 cm) erwiesen, da es rasch und klar filtriert. Solche Lösungen bleiben mindestens 1 Monat klar und etwa 10 Tage titerkonstant.

## C. Verwendung von Jodrhodan-Lösungen.

### Fettanalyse.

Die hohe Beständigkeit des Rhodans in Benzol gab Anlaß, dieses Lösungsmittel für die Rhodanometrie brauchbar zu gestalten. War einerseits festgestellt worden, daß Rhodan in Benzol zu inaktiv ist und unter der Wirkung rhodanierter Produkte leichter polymerisiert, so mußte andererseits versucht werden, diese Mängel durch Zusätze abzustellen. Es war kein glücklicher Zufall, daß bei diesem Bestreben zum Jod gegriffen wurde. Denn die stabilisierende Wirkung des Jod ist bekannt[12]), ebenso seine Eigenschaft als Halogenüberträger.

Die Tatsache, daß schon kleine Mengen von Jod stabilisierend auf Rhodanlösungen wirken, wurde bereits erwähnt. Bei Zusatz von äquivalenten Mengen Jod ist diese Eigenschaft noch stärker ausgeprägt. Selbst die sonst in 3 Tagen trübe werdenden Nitrobenzol-Lösungen bleiben vollkommen klar und ohne Niederschläge. Wenn Lösungen von äquivalenten Mengen Jod und Rhodan in Benzol schon innerhalb von Monaten keine Veränderung des Titers zeigten, so war anzunehmen, daß sie eine fast unbegrenzte Haltbarkeit aufweisen. Diese Feststellung aber war für die Rhodanometrie von größter Bedeutung. Denn einerseits war durch den Jodzusatz eine stabilisierende Wirkung erreicht worden, zum anderen eine Vergrößerung der Aktivität zu erwarten. Dies soll am Beispiel der Elaidinsäure gezeigt werden. Angewandt wurde eine ca. $\frac{n}{5}$-Lösung.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| $\frac{2}{3}$ | 81,4 |
| 1 | 86,1 |
| 1,5 | 88,5 |
| 2 | 89,6 |
| 7 | 89,6 |

Wie die vorstehende Tabelle wiedergibt, ist durch den Jodzusatz erreicht, daß

[12]) A. P. 1550869 (1924); G. Edgar u. A. R. Wakefield, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2242 (1923).

1. Rhodan unter der Wirkung rhodanierter Produkte nicht mehr polymerisiert (Haltepunkt),
2. die Aktivität einer solchen Lösung noch über die Aktivität des Rhodans in Eisessig hinausgeht (etwa 4 mal so groß),
3. die Anlagerung schon in 2 Stunden beendet ist.

Mit diesem Ergebnis schienen mit einem Schlage sämtliche Schwierigkeiten behoben zu sein. Die Wiederholung dieses Versuches am Beispiel des Leinöls zeigte jedoch, daß diese Lösung etwas zu aktiv ist, d. h. die Anlagerung zu schnell über den Wert der Rhodanzahl hinauswächst.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 0,5 | 90,65 |
| 1 | 101,8 |
| 1,5 | 106,7 |
| 2 | 111,1 |
| 2,5 | 113,9 |
| 4 | 118,2 |
| 6 | 121,0 |
| 9 | 123,6 |
| 13 | 125,3 |

Auch machte sich gegen Ende eine geringe Trübung bemerkbar. Da eine Polymerisation des Rhodans in anderen Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig etc., unter der Wirkung rhodanierter Produkte nicht eintritt, wurden die Verhältnisse bei Zugabe von Jod (äquivalent der Rhodanmenge) geprüft.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 1 | 130,0 |
| 2 | 135,0 |
| 3 | 141,7 |
| 4 | 148,9 |
| 6,5 | 163,0 |
| 18,5 | 360,3 |

Eisessig (Linolsäuremethylester: Rh.Z. 86,8) $\frac{n}{5}$-Lösung.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 0,5 | 93,2 |
| 1 | 99,1 |
| 1,5 | 102,9 |
| 2 | 107,2 |
| 2,75 | 112,0 |
| 4 | 117,6 |
| 13,5 | 142,0 |

Nitrobenzol (Linolsäuremethylester: Rh.Z. 86,8) $\frac{n}{5}$-Lösung.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 0,5 | 137,0 |
| 1 | 152,7 |
| 1,5 | 164,5 |
| 2 | 173,4 |
| 2,5 | 182,8 |
| 4 | 201,0 |

Schwefelkohlenstoff (Leinöl Rh. Z 111,4) $\frac{n}{5}$-Lösung.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 0,5 | 114,4 |
| 1 | 124,6 |
| 2,5 | 139,8 |
| 3,5 | 147,0 |
| 5,5 | 159,1 |

Azetylentetrachlorid (Leinöl Rh. Z. 111,4) $\frac{n}{5}$-Lösung.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 1 | 131,6 |
| 2 | 139,4 |
| 3 | 144,9 |
| 4 | 151,2 |
| 6,5 | 161,6 |

Wie die vorstehenden Tabellen zeigen, wird der Haltepunkt noch schneller überschritten als bei Benzol als Lösungsmittel. Durchweg machte sich schon nach 1—2 Stunden eine Trübung bemerkbar, die sich bis zur vollkommenen Undurchsichtigkeit steigerte. Eine Ausnahme bildete Eisessig, dessen Lösung bis zum Ende des Versuches vollständig klar blieb.

Diese Feststellungen erschienen zunächst überraschend. War einerseits die stabiliserende Wirkung des Jods vorhanden, so schien es widersinnig, daß Rhodan durch den Jodzusatz selbst in den Lösungsmitteln polymerisieren sollte, in denen es ohne Jod einen Haltepunkt gibt und keinerlei Polymerisationserscheinungen zeigt. Wie später aber bewiesen werden soll, handelt es sich hier nicht mehr um das freie Rhodan, vielmehr findet eine teilweise Bildung von „Jodrhodan" statt und die entsprechenden Produkte sind „Jodrhodanide". In vorstehenden Solventien polymerisiert also nicht Rhodan, sondern Jodrhodan unter der Wirkung jodrhodanierter Produkte.

Das günstigste Lösungsmittel für äquivalente Mengen von Jod und Rhodan blieb Benzol. Hier mußten genauere Versuche über den Haltepunkt der partiellen Addition angestellt werden. Zunächst wurden reine Substanzen, wie Linolsäure, die als Methylester zur Anwendung kam, und Linolensäure verwandt. Wie jedoch nachstehenden Tabellen wiedergeben, wird auch hier der Wert der Rhodanzahl langsam überschritten.

Linolsäuremethyester (der Rh. Z. 86,8).

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 0,5 | 81,46 |
| 0,75 | 85,57 |
| 1 | 88,31 |
| 1,5 | 89,58 |
| 2 | 89,69 |
| 2,5 | 90,32 |
| 3 | 90,42 |
| 3,5 | 91,58 |
| 5 | 92,43 |
| 8 | 94,64 |
| 12,5 | 98,97 |
| 20,5 | 105,5 |

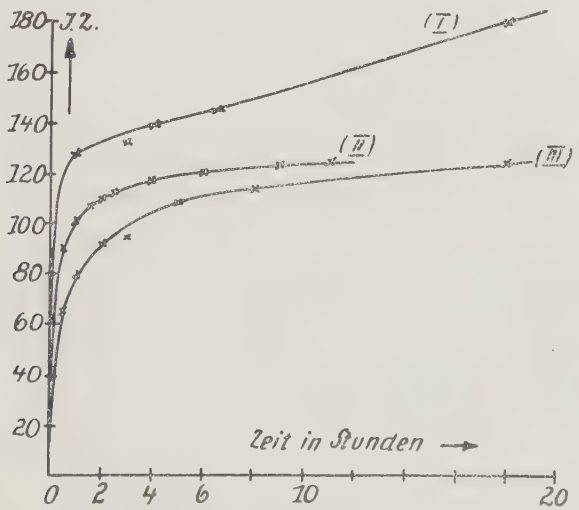
| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 29 | 111,4 |
| 44 | 122,3 |
| 68 | 140,2 |
| 106 | 164,4 |

Linolensäure (J. Z. 267,4).

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 0,5 | 120,2 |
| 1 | 141 |
| 1,5 | 152,4 |
| 2 | 156,4 |
| 3 | 162,0 |
| 5 | 169,3 |
| 7 | 173,2 |
| 9 | 175,8 |
| 12,5 | 177,8 |
| 22,5 | 184,2 |
| 26,5 | 186,0 |
| 32 | 188,9 |
| 120 | 241,5 |
| 144 | 254,6 |
| 177 | 327,7 |

Der Grund für das Überschreiten der Rhodanzahl wurde zunächst in den zugesetzten Mengen von Eisessig und Essigsäureanhydrid gesucht. Versuche mit Leinöl bestätigten jedoch diese Annahme nicht. Vielmehr wurde eine Abhängigkeit der Aktivität von der Konzentration gefunden, die sich schon bei kleinen Änderungen deutlich bemerkbar machte. Dies führte dazu, zunächst einmal die Jodmenge zu variieren.

Eine $\frac{n}{10}$-Rhodanlösung in Benzol wurde mit soviel Jod versetzt, daß sich J : SCN = 3 : 1 und J : SCN = 1 : 3 verhielten. Die nachstehenden Kurven zeigen am Beispiel des Leinöls den Einfluß der Jodmengen. Je höher der Jodgehalt, desto größer ist die Aktivität der Lösung. Ein Haltepunkt wurde aber durch diese Versuche nicht erzielt.




Einfluß der Jodmenge auf die Anlagerungsgeschwindigkeit.
[Beispiel: Leinöl (Rh. Z. 111,4)]

Der naheliegende Gedanke, einen der beiden Halogene komplex zu binden, z. B. das Jod mit Hilfe von Natriumjodid oder das Rhodan an Eisenrhodanid, konnte infolge der geringen Löslichkeit dieser Zusätze in Benzol nicht verwirklicht werden.

So war die Änderung der Gesamtkonzentration der beiden Halogene sowie der Reaktionsprodukte in der Reihe der letzten Versuche noch durchzuführen. Nachstehende Tabellen zeigen die Ergebnisse am Beispiel des Leinöls.

Gesamthalogen $\frac{n}{10}$, 50 ccm Lösung pro Titration.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 1 | 34,0 |
| 2 | 45,0 |
| 4 | 62,3 |
| 8 | 77 |
| 10 | 82,6 |
| 14,5 | 90,3 |
| 24 | 100,6 |
| 27 | 103,2 |
| 34 | 108,2 |
| 38,5 | 110,1 |

Die Untersuchungen ergaben, daß mit fallender Konzentration zwar die Aktivität gemindert wird, ein Haltepunkt aber nicht erzwungen werden kann. Darauf soll später bei der Besprechung des Jodrhodans zurückgekommen werden. Die Lösung von äquivalenten Mengen Jod und Rhodan in Benzol mußte somit für die „Rhodanometrie der Fette" aufgegeben werden.

Anschließend sollen noch einige Versuche angeführt werden, die Methylalkohol als Lösungsmittel verwenden.

Schon H. P. Kaufmann und Hansen-Schmidt versuchten Methylalkohol als Lösungsmittel für freies Rhodan heranzuziehen, indem sie Kaliumrhodanid zugaben, wodurch das freie Rhodan zu Kaliumtrirhodanid komplex gebunden wurde. Die Unbrauchbarkeit des Methylalkohols als Lösungsmittel fand indessen keine nähere Erklärung. Neuere Arbeiten von K. Meinel[13]) veranlaßten mich, diese Verhältnisse genauer zu studieren. Meinel stellte fest, daß Brom mit Methylalkohol teilweise unter Bildung von Bromwasserstoff und unterbromigsaurem Methylester reagiert:

$$CH_3OH + Br_2 \rightleftarrows CH_3OBr + HBr.$$

Durch die präparative Anlagerung von $CH_3OBr$ an ungesättigte Verbindungen zu methoxybromierten Produkten konnte er den Nachweis erbringen, daß tatsächlich der Ester vorlag.

H. P. Kaufmann benutzt zur Bestimmung der Jodzahl eine methylalkoholische Bromlösung, die mit Natriumbromid gesättigt ist. Da in diesem Falle nur bromierte Produkte entstehen, so erklärte dies schon Meinel damit, daß durch den Zusatz von Natriumbromid das obige Gleichgewicht fast restlos zum freien Brom hin verschoben wird.

Die Feststellung Meinels konnte ich bestätigen. Die Analogie in Bezug auf das freie Rhodan zu prüfen, war eine naheliegende Aufgabe. Zunächst wurde freies Rhodan mit Methylalkohol zur Reaktion gebracht. In 200 ccm absolutem Methylalkohol wurden 4 g Silberrhodanid aufgeschlämmt, 0,6 ccm Brom zugegeben und schnell umgeschüttelt. Entfärbung trat spontan ein; die Lösung war bis auf eine geringe Rosafärbung wasserhell. Auf Zugabe von

[13]) Liebigs Ann. Chem. **510**, 129—155 (1935), ebenda **516**, 231—243 (1936).

Kaliumjodid-Lösung wurde nur etwa der zehnte Teil Jod gefunden, den man eigentlich hätte finden müssen. Die Lösung verblieb verschlossen noch einen Tag im Dunkeln stehen. Nach dieser Zeit roch sie stark nach Schwefeldioxyd und Blausäure. Wie war deren Entstehung zu erklären?

Greift man auf die Hydrolysengleichung des Rhodans nach den Erklärungen von N. Bjerrum und A. Kirschner zurück, so sollte in primärer Reaktion

$$\text{(I)}\quad (SCN)_2 + H_2O = HSCN + HOSCN$$

unterrhodanige Säure entstehen, die sehr unbeständig ist. In Analogie zum Chlor sollten nun 2 Moleküle derselben unter Bildung von Rhodanwasserstoff und rhodaniger Säure reagieren:

$$\text{(II)}\quad 2\ HOSCN = HSCN + H(SCN)O_2,$$

während letztere augenblicklich zu Rhodansäure oxydiert wird

$$\text{(III)}\quad HOSCN + H(SCN)O_2 = H(SCN)O_3 + HSCN$$

und diese wiederum unter Bildung von Schwefelsäure und Blausäure zerfällt:

$$\text{(IV)}\quad H(SCN)O_3 + H_2O = H_2SO_4 + HCN.$$

Die Analogie für die Reaktion des Methylalkohols mit freiem Rhodan liegt nahe. Traten bei der Reaktion mit Wasser nur freie Säuren auf, so mußten hier teilweise Ester entstehen. Zudem bleibt die „Alkoholyse" bei II stehen, andernfalls wäre die Bildung von Schwefeldioxyd nicht möglich. Damit wäre folgender Reaktionsverlauf denkbar:

$$(SCN)_2 + CH_3OH = CH_3OSCN + HSCN$$
$$2\ CH_3OSCN = CH_3SCN + CH_3(SCN)O_2$$
$$CH_3(SCN)O_2 = CH_3CN + SO_2.$$

Somit waren Hinweise gewonnen worden, um auch Methylalkohol als Lösungsmittel für äquivalente Mengen Jod und Rhodan zu verwenden. Hier erschienen einige Vorversuche wichtig.

Silberrhodanid wurde in Methylalkohol aufgeschlämmt und Jod hinzugegeben. Beim Schütteln trat keine Entfärbung ein, die anfangs braune Lösung wird aber bald orangerot. Diese Farbe bleibt auch bei einem größeren Überschuß von Silberrhodanid bestehen. Gibt man zu einem Teil der Lösung Wasser hinzu, so tritt die braune Jodfarbe wieder hervor. Die Annahme eines Jodrhodans gibt auch hier die Erklärung:

$$6\ J \cdot SCN + 4\ H_2O = 3\ J_2 + 5\ HSCN + H_2SO_4.$$

Das nur in lockerer Bindung haftende Rhodan wird durch Wasser hydrolisiert, so daß Jod wieder frei wird.

Titriert man eine zweite Probe dieser Lösung mit Natriumthiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung auf farblos, so tritt schon nach einigen Sekunden wieder Blaufärbung ein. Nach erneuter Entfernung tritt die blaue Farbe augenscheinlich zunehmend wieder ein, bis nach etwa 1/4 bis 1/2 Stunde dieses Spiel zu Ende ist.

Dieser Versuch zeigt eindeutig die Esterbildung im Sinne der Gleichung

$$(SCN)_2 + CH_3OH = HSCN + CH_3OSCN.$$

Dies konnte dadurch erhärtet werden, daß bei einem zweiten Versuch die Lösung mit Natriumbromid gesättigt wurde. Der unscharfe Endpunkt in der Titration trat nicht ein; die auf farblos titrierte Lösung blieb farblos, also war auch kein Ester mehr vorhanden.

Hatten somit die Versuche gezeigt, daß ein Zusatz von Natriumbromid zur Vermeidung von Esterbildungen immer notwendig ist, so konnte jetzt an eine titerbeständige Lösung von äquivalenten Mengen Jod und Rhodan in

Methanol gedacht werden. Nachdem mehrere Versuche mißlungen waren, führte schließlich ein Versuch, bei dem absoluter Methylalkohol mit Natriumbromid und Kaliumrhodanid gesättigt war, zum Ziel.

In einem 200 ccm Jodzahlkolben wurde absoluter Methylalkohol mit trockenem, feingepulvertem Natriumbromid solange geschüttelt, bis Sättigung eingetreten war. Ohne das überschüssige Natriumbromid zu entfernen, gab man Kaliumrhodanid (durch Schmelzen getrocknet) in ebenfalls großem Überschuß hinzu und schüttelte etwa 10 Minuten gut durch. Nach Zugabe von 0,2 g Jod und 2 g Bromjod wurde solange geschüttelt, bis die orangerote Farbe sich eingestellt hatte, das Brom also restlos verbraucht war. Man ließ noch etwa 1 Stunde im Dunkeln stehen und filtrierte dann durch ein trockenes Filter. Die Farbe der Lösung erinnert an die Bromlösung nach H. P. K a u f m a n n.

Diese Lösung bleibt wochenlang klar und ohne Niederschlagsbildung, der Titer innerhalb eines Tages relativ konstant.

10 ccm. Lg. entsprachen 12,68 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulf.

10 ccm Lg. entsprachen 12,55 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulf. nach 16 St.

10 ccm Lg. entsprachen 12.40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulf. nach 60 St.

Diese Titerkonstanz der Lösung reichte aus, um eine Prüfung der Aktivität der beiden Halogenkomponenten an Leinöl vorzunehmen. Zur besseren Löslichkeit des Fettes mußten 10% Benzol zugesetzt werden.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. (Leinöl) |
|---|---|
| 1 | 42,7 |
| 2 | 51,0 |
| 5 | 62,4 |
| 7 | 65,4 |
| 9 | 67,1 |
| 22 | 77,1 |
| 32 | 85,7 |
| 46,5 | 92,1 |
| 70,5 | 102,1 |
| 104 | 115,8 |

Vorstehende Tabelle zeigt die vollkommene Unbrauchbarkeit dieser Lösung. Die große Inaktivität des Jodrhodans in methylalkoholischer Lösung macht eine komplexe Bindung dieses Pseudohalogens wahrscheinlich. Ganz analog dem Natriumtribromid wäre hier ein Natriumbromidjodrhodanid denkbar:

Hatten die Versuche ergeben, daß eine Lösung von äquivalenten Mengen Jod und Rhodan in Eisessig zu aktiv, in Alkohol zu inaktiv ist, so war durch die Veresterung des Eisessigs eine Herabsetzung der Aktivität zu erwarten.

Essigsäureäthylester wird mit 10% Essigsäureanhydrid 8 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit stellt man darin aus Bleirhodanid und Bromjod eine $\frac{n}{5}$ Lösung her.

Beständigkeit:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | ccm | Lg. | entsprachen | 20,23 | ccm | $\frac{n}{10}$ | Thiosulf. | nach | 0 Std. |
| 10 | „ | „ | „ | 20,01 | „ | „ | „ | „ | 18 „ |
| 10 | „ | „ | „ | 19,60 | „ | „ | „ | „ | 62,5 „ |
| 10 | „ | „ | „ | 18,39 | „ | „ | „ | „ | 72,3 „ |
| 10 | „ | „ | „ | 16,27 | „ | „ | „ | „ | 87,5 „ |

Die Beständigkeit in den ersten Tagen für die Rhodanzahlbestimmung reichte aus, die Überprüfung an Leinöl bewies aber immer noch eine zu große Aktivität dieser Lösung.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 1 | 117,8 |
| 2 | 120,7 |
| 5 | 126,6 |
| 8 | 130,8 |
| 9 | 132,0 |
| 12 | 133,5 |

Somit mußte eine Lösung von äquivalenten Mengen Jod und Rhodan als Titrierflüssigkeit für die „Rhodanometrie der Fette" aufgegeben werden. Dieses Ergebnis schloß die Anwendung auf anderen Gebieten nicht aus. Vielmehr wurde gefunden, daß eine Jodrhodan-Benzol-Lösung für die Rhodanometrie von Kohlenwasserstoffen vortrefflich geeignet ist, die ungesättigten Bestandteile zu bestimmen.

### Kohlenwasserstoffanalyse.

Jodzahlbestimmungen von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, technischen Benzinen und Ölen mit Hilfe von Rhodan und Jodrhodan*).

Die Ungesättigtheit von Kohlenwasserstoffen läßt sich mit Hilfe von Jod oder Brom angenähert bestimmen [14]). Einerseits lassen sich nicht alle Doppelbindungen erfassen (Isopren und Diallyl), andererseits treten bei Brom Substitutionsreaktionen ein.

Zur Bestimmung der Gesamtsumme der Olefine und Aromaten in Benzin wurde wiederholt die „Schwefelsäure-Methode" nachgeprüft [15]). Es zeigte sich aber, daß die restlose Entfernung der ersteren aus Gemischen mit 20% Olefinen und 8—10% Aromaten mit Schwefelsäure schwierig ist; die Ergebnisse sind zu ungenau.

Die von Nametkin und Brjussowa vorgeschlagene Methode der „Sauerstoffzahl" eignet sich zur Bestimmung von Olefinen; doch steht der allgemeinen Anwendung die Schwierigkeit der Herstellung von Benzoperoxyd entgegen.

---

*) Wie später bewiesen wird, liegt in der Lösung von Jod und Rhodan in Benzol eine Verbindung J. SCN vor. Ich verwende daher die Schreibweise „Jodrhodan" abgekürzt J.Rh. und nenne die entsprechende Kennzahl Jodrhodanzahl (J.Rh.Z.).

[14]) Faragher, Cruse und Garner, Ind. Eng. Chem., 1921, **13,** 1044; Johannsen, **Loc. cit.** 1922, **14,** 288; Brame, J. Inst. Petr. Techn. 1926, **12,** 48.

[15]) S. S. Nametkin und E. A. Robinson, Petrol.-Ind. (russ.: Neftjanol Chostaistwo) **24,** 184—86, 230—33, 1933. Moskau.

[16]) S. S. Namentkin und E. Robinson, Petrol-Ind. russ.: Neftjanof Chostaistwo **24,** 292—95. Moskau.

Von dem gleichen Verfasser und E. A. Robinson[16]) wird zur Bestimmung der Olefine die „Jodzahlmethode von Margosches" (auch Hanus) empfohlen. Die Jodzahl nach Margosches ist zuverlässig bei Anwendung von 90% Jodüberschuß und von Alkohol oder Äthylazeton als Lösungsmittel. Die Konzentration der Jodlösung soll $\frac{n}{5}$, die Einwirkungsdauer 5 Minuten betragen.

In jüngster Zeit bestimmten Samuel P. Mulliken und Reginald L. Wakeman[17]) die Ungesättigtheit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der „Bromid-Bromattitrationen".

Vor etwa einem Jahre veröffentlichte M. Marder[18]) umfangreiches Material über die Verwendbarkeit physikalischer Konstanten, wie Dichte, Brechungsindex, Oberflächenspannung, Parachor, Molrefraktion, Dispersion, Dielektrizitätskonstante und Molpolarisation, zur Ermittlung der Zusammensetzung von Kraftstoffen.

Zur Bestimmung der mittleren Zahl von Doppelbindungen in ungesättigten Kohlenwasserstoffgemischen wird so verfahren, daß man auch nach der Methode von Danaila, Jorscu und Verono[19]) mittels Schwefelsäure und Quecksilberazetat die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eines Benzins abtrennt. Durch die Messung des Parachors vor und nach dieser Behandlung ließen sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe errechnen.

Diese Methoden sind ungenau oder nur beschränkt anwendbar. G. Hugel und Krassilchik[20]) zogen daher das freie Rhodan in Eisessig nach der Methode von H. P. Kaufmann für die Bestimmung der Ungesättigtheit der Kohlenwasserstoffe heran. Letzterer hatte jedoch bereits vorher die Titration von Kohlenwasserstoffen erfolgreich durchgeführt, und die Priorität auf dem Gebiete der Benzine beansprucht*). Hugel und Krassilchik stellten fest, daß zwar die Rhodanzahl noch nach 30 Stunden zu tief ist, aber immerhin bessere Werte gibt als die Methode von Winkler-Dubowitz, die zu hohe Werte liefert (Substitution). Theoretische Jodzahlen ergab die rhodanometrische Bestimmungsweise nicht. Eine Übertragung der Rhodanzahl auf technische Benzine, Öle und Schmieröle unterblieb indessen. So stellte ich mir neben der teilweisen Überprüfung der Arbeiten von G. Hugel und Krassilchik die Bestimmung der Rhodanzahlen von Benzinen und Ölen sowie die Prüfung der Anwendbarkeit einer Jodrhodan-Benzollösung auf Kohlenwasserstoffe als nächste Aufgabe.

Allgemeine Arbeitsweise:

Allgemein wurde so verfahren, daß in einer kleinen Ampulle eine für 5—6 Titrationen ausreichende Menge des zu untersuchenden Stoffes eingewogen und in einer trockenen Schliff-Flasche mit 100 ccm einer $\frac{n}{10}$-Lösung bei Stoffen niedriger Jodzahl, mit 300 ccm bei Stoffen hoher Jodzahl, zusammengebracht wurde. Überschuß an Rhodan bezw. Jodrhodan 100—150%. Die Kohlenwasserstoffe waren durch 10-tägiges Stehen über Natriumsulfat (sicc.) getrocknet worden, die Öle mußten zu diesem Zwecke zuvor in Äther gelöst werden. Nach durchschnittlich 15, 18, 24 und 30 Stunden wurde eine bestimmte Menge abpipettiert, mit der gleichen Menge 10%iger wässriger Kaliumjodidlösung versetzt und das in Freiheit

---

[17]) Ind. Eng. Chem., Analyt. Edition 7, 59, Cambr. Mass.

[18]) Öl und Kohle, **11,** 1—5, Heft 3, Heft 9, Heft 11 (182/85), Heft 13 (222/25).

[19]) Bulletin de Chemie pure et appliqué (Soc. Roum. des sciences de Bucarest). **35,** Nr. 1—6 (1932).

[20]) Chim. et Ind. **23,** Sonder-Nr. 3, 267—70, 1930.

*)vgl. Fettchemische Umschau.

gesetzte Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Die Differenz gegenüber dem Blindversuch zeigte die gebundene Menge Rhodan bzw. Jodrhodan an, die in Gramm Jod auf 100 g Kohlenwasserstoff angegeben wurde.

Herstellung der Lösungen:

Die Arbeitsweise zur Herstellung der benötigten Rhodanlösung ist bereits auf Seite 14 geschildert worden.

Zur Darstellung von 1 Liter einer $\frac{n}{10}$-Jod-Rhodan-Benzol-Lösung werden 900 ccm Benzol („Merck" puriss., oder pro analysi) mit 50 ccm Essigsäurehydrid („Merck", frei von höheren Homologen) und 50 ccm Eisessig (99 bis 100%ig, „Kahlbaum") mindestens 8 Tage verschlossen stehen gelassen*). Nach dieser Zeit werden 15 g Bleirhodanid („Kahlbaum") und 1,5 ccm Brom hinzugegeben. Man schüttelt im Dunkeln oder diffusen Tageslicht solange, bis Entfärbung eingetreten ist. Danach gibt man 6,4 g Jod hinzu und filtriert nach dessen Auflösung schnell durch ein grobes, trockenes Faltenfilter. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt und ist so monatelang titerkonstant.

**Untersuchung einheitlicher Kohlenwasserstoffe.**

Die Präparate stammten von der Firma Dr. Fraenkel und Dr. Landau. Die nachstehenden Versuche zeigen, daß es sich meist um unreine Produkte handelte, deren Jodzahl zu tief ist. Das bringt andererseits die Schwierigkeit zum Ausdruck, Kohlenwasserstoffe rein zu erhalten, bei denen fast ausschließlich der Weg der Destillation zur Verfügung steht.

Ceten ($C_{16}H_{32}$): J. Z. berechnet: 113,3.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 62,5 |
| 18 | 68,7 |
| 24 | 74,0 |
| 38 | 78,5 |

II. Anlagerung von Jod-Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 58,9 |
| 18 | 65,9 |
| 24 | 67,2 |
| 38 | 72,5 |

Ergebnis: Die Lösungen blieben in beiden Fällen klar und ohne Niederschlagsbildung. Die theoretische Jodzahl wird in keinem der beiden Fälle erreicht, ebensowenig ein scharfer Haltepunkt. Da im allgemeinen Jodrhodan aktiver ist als Rhodan, so kann das langsame Anwachsen der Jodzahl auf jodrhodanometrischem Wege gegenüber der Jodzahl auf rhodanometrischem Wege nur durch Verunreinigungen erklärt werden. Die Darstellung von Olefinen erfolgt zumeist über die entsprechenden Alkohole und somit könnte die

*) Es empfiehlt sich, eine aus gleichen Volumenteilen bestehende Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid vorrätig zu halten. In vielen Fällen kann dann sofort mit der Herstellung der Lösung begonnen werden, da das Benzol meistens genügend wasserfrei ist.

Anwesenheit geringer Mengen des Alkohols diese anormale Diskrepanz erklären, da Jodrhodan gegenüber Alkohol unempfindlicher ist (man denke an die relativ titerbeständige alkoholische Jodrhodan-Lösung).

Die Erscheinung, daß die mit Hilfe von Jodrhodan ermittelte Jodzahl kleiner ist als die Rhodanzahl, wurde vielfach gefunden.

α-Hexylen (normal): $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$: $C_6H_{12}$

Jodzahl berechnet: 302,2.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 3 | 268,7 |
| 6 | 272,3 |
| 10 | 284,7 |
| 21 | 295,4 |
| 24 | 298,5 |
| 30 | 299,3 |
| 35 | 301,6 |
| 46 | 306,1 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 279,5 |
| 18 | 288,5 |
| 24 | 287,5 |
| 38 | 287,9 |

Ergebnis: War bei der Rhodantitration nach 46-stündiger Versuchsdauer noch kein Endpunkt erreicht, so zeigte die Jodrhodan-Titration schon nach 18 Stunden bei der J. Z. 288 einen Endwert, der 20 Stunden konstant blieb. Die Lösungen waren in beiden Fällen klar geblieben; die Rhodanlösung in Eisessig zeigte nur eine gelbliche Färbung.

Amylen: $C_5H_{10}$ J. Z. = 362,6,

I. Anlagerung von Rhodan.

| | |
|---|---|
| 12 | 333,0 |
| 24 | 342,8 |
| 37 | 350,4 |

II. Anlagerung von Jodrhodan

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 332,1 |
| 18 | 338,0 |
| 24 | 340,3 |
| 37 | 345,1 |

Ergebnis: Beide Lösungen trübten sich im Verlaufe der Versuchszeit; die Rhodanlösung in Eisessig enthielt in reichlicher Menge einen polymeren Niederschlag, während die Jodrhodan-Lösung in Benzol nur getrübt war.

In keinem Falle war ein scharfer Haltepunkt erreicht worden.

n-Pentyläthylen: $C_5H_{11} \cdot CH = CH_2 : C_7H_{14}$.

J. Z. berechnet: 259

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 155,3 |
| 18 | 177,3 |
| 24 | 190,8 |
| 38 | 212,9 |

II. Anlagerung von Jodrhodan

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 153 |
| 24 | 191,2 |
| 37 | 215,3 |

Ergebnis: Obwohl beide Lösungen vollkommen klar blieben, war nach rund 38 Stunden in keinem Falle ein Endwert erreicht worden. Ob die Anlagerung an Pentyläthylen sehr langsam verläuft, oder ob Verunreinigungen eine Rolle spielen, soll dahingestellt bleiben.

Isopren: $CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2 : C_5H_8$

J. Z. berechnet: 372 × 2

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 325,3 |
| 18 | 331,4 |
| 24 | 332,0 |
| 37 | 342,3 |

II. Anlagerung von Jodrhodan

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 309,3 |
| 24 | 314,5 |
| 30 | 314,0 |

Ergebnis: Während die Rhodantitration zu keinem Endwert gelangte, blieb die auf jodrhodanometrischem Wege bestimmte Jodzahl bei dem Wert 314 stehen. Beide Lösungen waren getrübt und zeigten einen Bodensatz.

Es sei erwähnt, daß in neuerer Zeit A. Bruson und William Calvert die Dirhodanide von Isopren und Dimethylbutadien nach der Methode von H. P. Kaufmann und Oehring als wundervoll kristallisierte Verbindungen erhalten haben. Die Analysen bewiesen die Anlagerung von 1 Mol. Rhodan.

Diallyl: $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2 : C_6H_{10}$

Jodzahl berechnet 2 × 309,2

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 219,6 |
| 18 | 251,5 |

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 24 | 274,4 |
| 37 | 301,1 |

II. Anlagerung von Jodrhodan

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 235,2 |
| 24 | 269,5 |
| 30 | 299,3 |

Ergebnis: Die Rhodan-Eisessig-Lösung blieb während der Versuchszeit vollkommen klar; die Jodrhodan-Lösung in Benzol hingegen begann sich schon nach 15 Stunden leicht zu trüben; nach 24 Stunden war ein Bodensatz festzustellen.

Endwerte wurden in keinem Falle erzielt. Die Werte zeigen jedoch eindeutig, daß auch in diesem Falle nur ein Mol. Rhodan bezw. Jod-Rhodan angelagert wird.

Caprylen: $C_8H_{16}$ J. Z. berechnet: 226,2

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 188,8 |
| 18 | 192,2 |
| 24 | 194,2 |
| 38 | 197,5 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 185,4 |
| 24 | 188,6 |
| 30 | 189,3 |

Ergebnis: Die Rhodan-Lösung in Eisessig ergab, obwohl sie vollkommen klar blieb, keinen scharfen Haltepunkt. Die Jodrhodan-Lösung in Benzol war, ohne Bodensatz, nur sehr leicht getrübt. Die Jodrhodan-Zahl blieb etwa bei dem nach 24 Stunden erhaltenen Wert von 189 stehen.

$\alpha$-Methyl-$\beta$-äthyl-äthylen (rein) $CH_3 \cdot CH = CH \cdot C_2H_5$ : $C_5H_{10}$
J. Z. berechnet: 362,2

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 340,6 |
| 18 | 243,5 |
| 24 | 348,6 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 37 | 350,9 |
| 15 | 339,7 |
| 24 | 345,0 |
| 30 | 344,0 |

Ergebnis: Beide Lösungen blieben vollständig klar und ohne Bodensatz. Die Rhodantitration gelangte nur zu einem etwaigen Endwert (350), während die Jodrhodan-Anlagerung bei der Jodrhodanzahl 345 stehen blieb.

Trimethyl-äthylen: $CH_3 \cdot CH = \underset{CH_3}{C} \cdot CH_3 : C_5H_{10}$

J. Z. berechnet: 362,2

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 347,2 |
| 18 | 354,1 |
| 24 | 359 |
| 37 | 360,3 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 340,5 |
| 24 | 344,2 |
| 30 | 345,9 |

Ergebnis: Haltepunkte wurden angenähert in beiden Fällen erreicht. Während die Jodrhodan-Lösung in Benzol vollkommen klar blieb, zeigte die Rhodan-Eisessig-Lösung eine Gelbfärbung. Eine geringe Polymerisation bei der Rhodantitration scheint der Grund zu sein, daß die Rhodanzahl höher gefunden wurde.

**Untersuchung technischer Kohlenwasserstoffe**
(Benzine und Öle).

Die nachstehend geprüften Präparate der nachstehenden Benzine und Öle stammten von der Firma Rhenania-Ossag, Mineralölwerke A.-G., Werk Monheim (Bez. Düsseldorf), mit Ausnahme von Leuna-Benzin, das einer hiesigen Tankstelle entstammte.

Gasolin Kp. 30—70° (Leichtbenzin).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 1,2 |
| 18 | 2,1 |
| 24 | 2,8 |
| 37 | 5,0 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 2,1 |
| 24 | 1,9 |
| 30 | 1,7 |

Ergebnis: Zeigten beide Untersuchungsmethoden den geringen Gehalt an ungesättigten Anteilen an, so war ein scharfer Haltepunkt nur bei der jodrhodanometrischen Methode zu konstatieren. Zieht man noch in Betracht,

daß im letzten Falle bei Verwendung von 100 ccm Lösung (5 Titrat.) rund 2 ccm Gasolin eingewogen wurden, so kann man praktisch von der Rhodanzahl sowie Jodrhodanzahl 0 sprechen. Die Lösungen waren vollkommen klar geblieben.

Benzin 65—95°.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 1,9 |
| 18 | 2,9 |
| 24 | 2,7 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 1,8 |
| 24 | 1,7 |
| 30 | 1,8 |

Ergebnis: Haltepunkte wurden also nach beiden Methoden erhalten; auch blieben beide Lösungen während des Versuches klar und ohne Niederschlagsbildung. Aus dem gleichen Grunde wie bei Gasolin kann man praktisch von der J. Z. 0 sprechen.

Benzin 100—125°.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 1,1 |
| 18 | 1,6 |
| 24 | 1,3 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 1,3 |
| 24 | 1,4 |
| 30 | 1,4 |

Ergebnis: Die Rh. Z. wie J. Rh. Z. blieben bei 1,4 stehen; die Lösungen blieben beide klar. Da auch in diesem Falle von vorn herein eine hohe Einwaage gewählt wurde, käme auch diesem Benzin praktisch die Rh. Z. wie J. Rh. Z. 0 zu.

Shell-Benzin.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 31,3 |
| 18 | 34,0 |
| 24 | 34,5 |
| 37 | 37,7 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 30,4 |
| 18 | 32,7 |
| 24 | 32,1 |
| 36 | 32,6 |

Ergebnis: Obwohl beide Lösungen vollkommen klar blieben, ergab die Rhodantitration keinen scharfen Endpunkt. Die Jodrhodan-Addition blieb jedoch bei dem Wert 32,6 über 18 Stunden stehen.

Deutsches Krack-Benzin.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 77,1 |
| 18 | 79,3 |
| 24 | 82,7 |
| 37 | 87,4 |

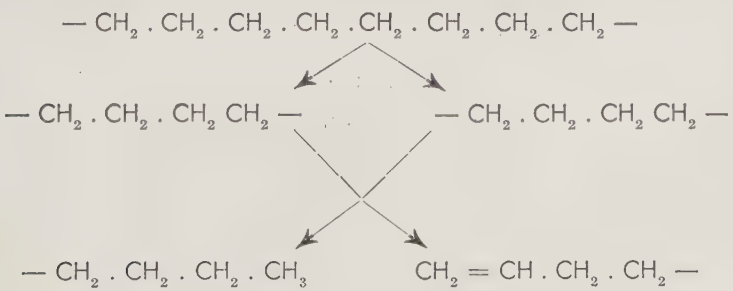
II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 72,5 |
| 18 | 78,6 |
| 24 | 77,8 |

Ergebnis: Blieb die Jodrhodan-Lösung in Benzol während der Versuchszeit vollkommen klar, so war in der Rhodan-Eisessig-Lösung schon nach 12 Stunden ein merklicher Niederschlag festzustellen, der im Verlauf von 20 Stunden noch zunahm. Auch war ein unscharfer Endpunkt zu verzeichnen, während die Jod-Rhodan-Titration bei dem Werte 78 stehen blieb.

Die ermittelten Kennzahlen lassen einen Einblick in den Krack-Prozeß gewähren. Da im allgemeinen bei Benzinen ein derart hoher Gehalt an ungesättigten Bestandteilen nicht festgestellt wurde, so sind die hohen Werte sicherlich auf den Krack-Prozeß selbst zurückzuführen. Vergegenwärtigt man sich, daß das Kracken ein Spalten höherer Kohlenwasserstoffe in niedrigere ist, so wird die Ungesättigtheit erklärlich.

Bricht ein Kohlenwasserstoffmolekül an einer Stelle, so sind zwei Wasserstoffatome notwendig, um die Enden zu besetzen. Diese müssen von den beiden Spaltstücken selbst geliefert werden, weshalb bei einem der neugebildeten Moleküle eine Doppelbindung eintreten muß. Folgendes Schema wäre denkbar:



Krack-Benzin.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 81,1 |
| 24 | 85,4 |
| 39 | 90,3 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 81,1 |
| 24 | 85,0 |
| 30 | 85,3 |

Ergebnis: Die Rhodan-Eisessig-Lösung ergab schon in den ersten Stunden des Versuches eine Trübung, nach 15 Stunden hatte sich reichlich polymerer Niederschlag abgesetzt. Aus diesem Grunde waren die Aussichten für einen Haltepunkt wenig günstig, der auch nach einmaliger Wiederholung nicht festgelegt werden konnte.

Die Jodrhodan-Anlagerung ergab jedoch einen konstanten Endwert mit der Kennzahl 85, die in dieser Größenordnung schon einmal festgestellt wurde (vgl. Seite 29).

Leuna-Benzin.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 12 | 5,9 |
| 18 | 7,2 |
| 24 | 7,7 |
| 37 | 8,4 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 2 | 3,8 |
| 5 | 4,6 |
| 8 | 4,6 |
| 11 | 5,4 |
| 24 | 5,1 |
| 28 | 5,2 |

Ergebnis: Der niedrige Gehalt an ungesättigten Anteilen des Leuna-Benzins war hinsichtlich der synthetischen Darstellung zu erwarten.

Beide Lösungen blieben durchaus klar, obwohl die Rhodantitration keinen scharfen Endpunkt ergab. Die nach 11 Stunden erreichte Kennzahl von 5,4 auf jodrhodanometrischem Wege blieb über 17 Stunden bei diesem Wert stehen.

Schwer-Benzin.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 2,5 |
| 20 | 2,9 |
| 24 | 3,1 |
| 38 | 4,1 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 1,6 |
| 24 | 1,5 |
| 30 | 1,6 |

Ergebnis: Die Lösungen waren während der 30-stündigen Versuchsdauer beide klar und ohne Niederschlag geblieben. Auch hier ergab nur die Jodrhodan-Titration einen exakten Wert. Da auch in diesem Falle von vornherein eine hohe Einwaage gewählt wurde, kann man diesem Schwerbenzin praktisch die Rh. Z. wie J. Rh. Z. 0 zusprechen.

Dynamin.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 20,1 |
| 20 | 20,9 |
| 24 | 21,7 |
| 38 | 22,9 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 20,1 |
| 24 | 20,7 |
| 30 | 20,7 |

Ergebnis: Die Rhodan-Lösung in Eisessig zeigte gegen Ende des Versuches einen geringfügigen Niederschlag. Ein sehr scharfer Haltepunkt wurde deshalb mit freiem Rhodan auch nicht erreicht. Die Jodrhodan-Titration ergab jedoch einen scharfen Endwert bei der J. Rh. Z. 20, 7.

Shell-Traktoren-Kraftstoff.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 3,2 |
| 20 | 3,9 |
| 24 | 4,5 |
| 38 | 5,9 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 2,1 |
| 24 | 2,1 |
| 30 | 2,4 |

Ergebnis: Die Rhodan-Titration ergab keinen genauen Endwert, während die jodrhodanometrisch bestimmte Jodzahl schon nach 15 Stunden den Endwert 2,1 erreichte, der über 15 Stunden bei diesem Werte stehen blieb. Berücksichtigt man noch die höhere Einwaage, so käme diesem Kraftstoff eine J. Rh. Z. von etwa 1 zu.

Die Lösungen waren in beiden Fällen klar geblieben.

Petroleum.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 2,1 |
| 20 | 2,8 |
| 24 | 3,4 |
| 38 | 4,8 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 1,9 |
| 24 | 2,2 |
| 30 | 2,5 |

Ergebnis: Ergab die Rhodan-Titration keinen scharfen Haltepunkt, so blieb die Rhodananlagerung bei der nach 24 Stunden erhaltenen Rh. Z. von 2,2 innerhalb der Fehlergrenzen gut 6 Stunden konstant. Beide Lösungen blieben während des Versuches vollständig klar. Auch hier zeigt sich die Überlegenheit der jodrhodanometrischen Bestimmungsweise.

Diesel-Shell-(Gasöl).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 14,6 |
| 20 | 16,3 |
| 24 | 17,5 |
| 38 | 21,7 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 11,2 |
| 24 | 12,2 |
| 30 | 13,1 |

Ergebnis: Blieb in diesem Falle die Rhodan-Lösung in Eisessig klar, so zeigte die Jodrhodan-Lösung in Benzol nach 24 Stunden einen geringeren Bodensatz. Die Jodrhodan-Addition ergab bessere Ergebnisse als die Rhodan-Titration, die noch nach 24 Stunden einen Anstieg der Rhodanzahl um mehr als 4 Einheiten zeigte. Diesem Gasöl scheint eine das Rhodan zerstörende Substanz eigen zu sein.

Raffiniertes Druck-Destillat.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 77,2 |
| 24 | 82,3 |
| 39 | 86,5 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 76,5 |
| 24 | 82,7 |
| 30 | 84,4 |

Ergebnis: Wurden nach beiden Methoden keine scharfen Haltepunkte erzielt, so ergab die Jodrhodan-Titration doch die besten Werte.

Hatten die Benzinuntersuchungen ergeben, daß das freie Rhodan in nur wenigen Fällen zur Bestimmung der Ungesättigtheit von technischen Kohlenwasserstoffen herangezogen werden kann, daß die jodrhodanometrische Bestimmungsweise innerhalb 24 Stunden fast ausnahmslos eine konstante Jodzahl ergibt, so beweisen die nachstehenden Versuchsergebnisse dasselbe auf dem Gebiete der Kohlenwasserstofföle.

Amerikanisches Rohöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 22,6 |
| 24 | 27,6 |
| 39 | 33,7 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 18,0 |
| 24 | 24,2 |
| 30 | 26,6 |

Ergebnis: Da 30% Tetrachlorkohlenstoff in Eisessig nicht genügten, um das Rohöl zu lösen, wurden noch 40% Benzol hinzugegeben; ein Endwert konnte aber nicht erreicht werden. Auch die Jodrhodan-Titration ergab eine Jodzahl von ca. 25 nur annäherungsweise.

Deutsches Rohöl (Nienhagen).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 16,1 |
| 24 | 20,7 |
| 39 | 25,0 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 10,4 |
| 24 | 12,0 |
| 30 | 12,2 |

Ergebnis: Auch in diesem Falle genügte die Löslichkeit der Eisessig-Lösung nicht; mit freiem Rhodan konnte kein Haltepunkt erreicht werden. Die Anlagerung nach der jodrhodanometrischen Bestimmungsweise blieb bei dem

Wert 12 stehen. Vergleicht man die Jodrhodanzahlen des deutschen mit dem amerikanischen Rohöl, so kommt diesem eine etwa doppelt so große J. Rh. Z. zu, ein Befund, der zur Unterscheidung dienen könnte.

„Abgestopptes Rohöl".

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 22,2 |
| 24 | 28,6 |
| 39 | 36,4 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 16,7 |
| 24 | 23,2 |
| 30 | 25,0 |

Ergebnis: Die Herkunft des Rohöles war mir nicht bekannt. Die ermittelte Kennzahl ließe ein amerikanisches Rohöl zu, nicht nur dem absoluten Werte nach, auch dem unscharfen Haltepunkt beider Bestimmungsmethoden nach.

Leider standen mir nur 2 Öle verschiedener Herkunft zur Verfügung. Es wäre interessant, die verschiedenen Rohöle auf ihre Kennzahl nach diesen Methoden zu prüfen, um sie gegebenenfalls zu einem Kriterium für ein Erdöl bestimmter Provenienz zu machen.

Spindel-Raffinat (Extraktions-Raffinations-Verfahren).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 5,2 |
| 24 | 7,6 |
| 39 | 11,3 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 2,1 |
| 24 | 4,7 |
| 30 | 3,6 |

Ergebnis: Blieben auch beide Lösungen vollkommen klar, so war ein Haltepunkt nur bei der jodrhodanometrischen Bestimmungsweise zu verzeichnen. Die nach 24 Stunden erreichte J. Rh. Z. von rund 4 blieb innerhalb der Fehlergrenzen konstant, während die Rhodan-Titration ein stetes Wachsen der Rh. Z. zeigte.

Spindelöl--Raffinat ($H_2SO_4$-Verfahren).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 16,8 |
| 24 | 25,1 |
| 39 | 29,5 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 11,3 |
| 24 | 13,7 |
| 30 | 14,2 |

Ergebnis: Der nur mit Hilfe der Jodrhodan-Anlagerung erreichte Endwert der J. Rh. Z. von etwa 14 gestattet mit der niedrigeren J. Rh. Z. des vorigen Spindelöls einen Vergleich der beiden Raffinationsmethoden. Der niedrigere Wert des letzteren läßt dem Extraktionsverfahren den Vorzug geben.

Spindelöl-(Destillat).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 20,2 |
| 24 | 26,7 |
| 39 | 29,5 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 18,6 |
| 24 | 20,4 |
| 30 | 21,0 |

Ergebnis: Die Rhodantitration ergab keinen Endwert. Mit Hilfe der Jodrhodan-Lösung in Benzol blieb die Anlagerung innerhalb der Fehlergrenzen bei 20,5 stehen, obwohl die Lösung schon nach 15 Stunden einen Bodensatz aufwies.

Die weit höhere J. Rh. Z. des Destillates gegenüber den Raffinaten läßt den Erfolg beider Raffinationsmethoden erkennen.

Zylinderöl-Destillat.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 21,7 |
| 24 | 28,7 |
| 39 | 34,3 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 17,9 |
| 24 | 21,3 |
| 30 | 21,7 |

Ergebnis: Zeigte die Jodrhodan-Lösung in Benzol auch gegen Ende eine geringe Trübung gegenüber der klaren Rhodan-Lösung in Eisessig, so blieb die Jodzahl doch bei dem nach 24 Stunden erhaltenen Wert von 21,3 stehen. Die Rhodanaddition ergab keinen Endwert.

### Zylinderöl-Raffinat.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 15,7 |
| 24 | 18,6 |
| 39 | 20,4 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 12,4 |
| 24 | 13,7 |
| 30 | 13,9 |

Ergebnis: Die niedrigere nach der jodrhodanometrischen Bestimmungsweise erhaltene Kennzahl von rund 14 läßt den Erfolg der Raffinationsmethode, die leider nicht angegeben war, erkennen.

Auch hier erwies sich die Rhodantitration als unzureichend. Beide Lösungen waren vollkommen klar geblieben.

### Sattdampfzylinderöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 23,5 |
| 24 | 26,9 |
| 39 | 31,6 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 19,8 |
| 24 | 22,6 |
| 30 | 24,0 |

Ergebnis: Scharfe Endwerte wurden nach beiden Methoden nicht erhalten, doch zeigt die Jodrhodan-Titration einen ungefähren Endwert von etwa 23. Die Rhodan-Eisessig-Lösung war leicht getrübt, die Jodrhodan-Lösung in Benzol wies sogar einen geringen Bodensatz auf.

### Heißdampfzylinderöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 20,3 |
| 24 | 24,3 |
| 39 | 25,5 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 12,7 |
| 24 | 14,6 |
| 30 | 14,4 |

Ergebnis: Endwerte wurden nach beiden Methoden erhalten, doch unterscheiden sie sich erheblich. Der sonst zuverlässigeren Jodrhodan-Titration ist auch hier der Vorzug zu geben. Während der Versuchsdauer waren beide Lösungen vollständig klar geblieben.

Autogetriebeöl (Auto Rebinaxöl).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 21,5 |
| 20 | 23,8 |
| 24 | 27,1 |
| 37 | 31,4 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 15,8 |
| 24 | 17,9 |
| 30 | 18,1 |

Ergebnis: Die Rhodan-Lösung in Eisessig wies gegen Ende des Versuches einen erheblichen Niederschlag auf; ein Haltepunkt war nicht zu erreichen.

Die nach 24 Stunden erreichte Kennzahl von 18 nach der jodrhodanometrischen Methode blieb 6 Stunden bei diesem Wert stehen; weder Trübung noch ein Bodensatz waren festzustellen.

Autoöl (dünnflüssig).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 15,4 |
| 24 | 20,3 |
| 39 | 25,1 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 6,9 |
| 24 | 7,8 |
| 30 | 8,1 |

Ergebnis: Die Rhodan-Titration erwies sich, obwohl die Lösung klar blieb, als vollkommen unbrauchbar.

Die nach 24 Stunden erreichte Kennzahl von 8 mit Hilfe der Jodrhodan-Lösung in Benzol blieb über 6 Stunden bei diesem Wert stehen; die Lösung war ebenfalls klar gewesen.

Autoöl (dickflüssig).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 16,0 |
| 24 | 21,5 |
| 30 | 25,0 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 8,3 |
| 24 | 10,3 |
| 30 | 10,3 |

Ergebnis: Die rhodanometrische Bestimmungsweise erwies sich auch hier als vollständig unbrauchbar; die Eisessig-Lösung war allerdings klar geblieben.

Hingegen ergab die Jodrhodan-Titration einen scharfen Haltepunkt. Die nach 24 Stunden erreichte Jodrhodanzahl von 10,3 blieb über 6 Stunden scharf bei diesem Wert stehen.

Schweres Maschinenöl-Raffinat.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 16,7 |
| 20 | 18,3 |
| 24 | 20,2 |
| 37 | 23,7 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 12,3 |
| 24 | 13,7 |
| 30 | 14,4 |

Ergebnis: Obwohl beide Lösungen vollkommen klar geblieben waren, ergab nur die Jodrhodan-Titration einen relativ guten Haltepunkt. Die nach 24 Stunden erhaltene Jodrhodanzahl von 13,7 stieg innerhalb von 6 Stunden nur um 0,7 Einheiten, während nach der rhodanometrischen Methode ein Anwachsen um mehr als 3 Einheiten festgestellt wurde.

Dieselmotorenöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 13,9 |
| 24 | 18,4 |
| 39 | 23,8 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 7,5 |
| 24 | 9,8 |
| 30 | 9,7 |

Ergebnis: Der Vorteil der Jodrhodan-Titration zeigte sich in diesem Falle sehr deutlich. Abgesehen von der erheblichen Diskrepanz der Jodzahl nach den beiden Methoden, stieg die rhodanometrische Jodzahl innerhalb von 6 Stunden nach der eigentlichen Versuchsdauer noch um 5 Einheiten, während die Jodrhodan-Titration einen scharfen Endwert ergab.

Maschinenöl-Destillat.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 21,9 |
| 24 | 26,1 |
| 39 | 30,0 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 15,2 |
| 24 | 18,3 |
| 30 | 19,2 |

Ergebnis: Scharfe Endwerte wurden nach beiden Methoden nicht erhalten. Wenn auch die Rhodan-Lösung in Eisessig während der Versuchsdauer klar blieb, die Jodrhodan-Lösung in Benzol einen geringeren Bodensatz aufwies, so ergab die Jodrhodan-Titration doch einen noch annehmbaren Endwert, die J. Rh. Z. von rund 19.

Leichtes Maschinenöl (Raffinat).

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 18,1 |
| 24 | 24,5 |
| 39 | 29,5 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 11,8 |
| 24 | 14,8 |
| 30 | 14,5 |

Ergebnis: Die nach 24 Stunden erhaltene Jodrhodanzahl von 14,8 blieb über 6 Stunden bei diesem Wert stehen. Die Rhodantitration ergab keinen Haltepunkt; beide Lösungen waren klar geblieben.

Transformatorenöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 4,2 |
| 24 | 7,4 |
| 39 | 9,9 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 1,0 |
| 24 | 1,7 |
| 30 | 1,5 |

Ergebnis: Die Rhodan-Titration erwies sich auch in diesem Falle als unzulänglich. Die nach 24 Stunden erhaltene, an sich schon zu hohe Rh. Z. von 7,4 stieg innerhalb 15 Stunden auf den Wert 9,9 an.

Die nach der Jodrhodan-Titration erhaltene Kennzahl von 1,7 blieb über 6 Stunden bei diesem Wert stehen.

Die Rhodan-Lösung in Eisessig wies einen geringen Niederschlag auf, während die benzolische Lösung vollkommen klar geblieben war.

### Turbinenöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 5,1 |
| 20 | 7,2 |
| 24 | 8,0 |
| 37 | 10,0 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 2,5 |
| 24 | 2,8 |
| 30 | 2,2 |

Ergebnis: Auch in diesem Falle zeigte die Rhodan-Titration zu hohe Werte an, die keinem Endwert zustrebten. Die Lösung war allerdings klar geblieben.

Die nach der jodrhodanometrischen Bestimmungsweise erhaltene Kennzahl von 2,5 blieb 15 Stunden bei diesem Wert stehen; auch diese Lösung blieb klar und ohne Niederschlag.

### Achsenöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 21,3 |
| 20 | 24,3 |
| 24 | 27,0 |
| 37 | 30,4 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 18,9 |
| 24 | 20,3 |
| 30 | 21,0 |

Ergebnis: Wies auch die Jodrhodan-Lösung in Benzol einen geringen Niederschlag auf, so blieb der nach 24 Stunden erhaltene Wert von 20,3 innerhalb von 6 Stunden doch annähernd konstant.

Abgesehen von dem zu hohen Wert konnte mit der Rhodan-Lösung in Eisessig kein Haltepunkt erzielt werden.

Marineöl, gefettet.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 24,0 |
| 24 | 29,8 |
| 39 | 35,8 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 17,7 |
| 24 | 20,9 |
| 30 | 21,5 |

Ergebnis: Die rhodanometrische Methode ergab keinen Haltepunkt und gegenüber der jodrhodanometrischen Bestimmungsweise viel zu hohe Werte. Die Jodrhodan-Anlagerung ergab eine J. Rh. Z. von 21, die innerhalb 6 Stunden bei diesem Wert stehen blieb.

Staufferfett.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 31,3 |
| 24 | 39,2 |
| 39 | 46,7 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 20,0 |
| 24 | 24,1 |
| 30 | 24,8 |

Ergebnis: Die Rhodanversuche führten auch in diesem Falle zu keinem Haltepunkt; auch war ein Bodensatz im Reaktionsgefäß festzustellen.

Die Jodrhodan-Titration ergab eine noch annehmbare J. Rh. Z. von 24,5, die 6 Stunden bei diesem Wert verharrte.

Schmieröl — Naphtensäure.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 10,0 |
| 24 | 15,6 |
| 39 | 20,5 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 4,4 |
| 24 | 5,1 |
| 30 | 5,7 |

Ergebnis: Im Jodrhodan-Versuch war die Jodzahl von 5,1 nach 24 Stunden erreicht und blieb innerhalb 6 Stunden in etwa bei diesem Wert stehen; auch war die Lösung frei von Polymerem geblieben.

Die Rhodan-Titration ergab keinen Haltepunkt. Die Lösung war allerdings klar geblieben.

Kristallöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 2,0 |
| 20 | 2,3 |
| 24 | 2,6 |
| 38 | 3,2 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 1,5 |
| 24 | 1,4 |
| 30 | 1,5 |

Ergebnis: Auch in diesem Falle ergab die jodrhodanometrische Methode genauere Werte, obwohl beide Lösungen klar blieben. Die nach 15 Stunden erhaltene Jodrhodanzahl von 1,5 blieb über 15 Stunden bei diesem Wert stehen.

Härteöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 14,3 |
| 18 | 16,0 |
| 24 | 21,7 |
| 37 | 26,6 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 9,0 |
| 24 | 10,8 |
| 30 | 10,7 |

Ergebnis: Der Vorteil der jodrhodanometrischen Prüfung zeigte sich in diesem Falle sehr deutlich. Stieg die Rhodanzahl nach Ablauf von 24 Stunden noch um fast 5 Einheiten an, so blieb die Jodrhodanzahl bei dem Wert 10,8 konstant stehen.

Blankhärteöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 4,5 |
| 20 | 7,2 |
| 24 | 7,6 |
| 37 | 9,6 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 1,9 |
| 24 | 3,2 |
| 30 | 2,4 |

Ergebnis: Der Jodrhodan-Versuch ergab innerhalb der Fehlergrenze konstante Werte, auch blieb die Lösung ohne Trübung und Niederschlag.

Die Rhodan-Lösung in Eisessig zeigte gegen Ende geringe Niederschlagsbildung. Ein Endwert wurde nicht erreicht.

Gasöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 22,8 |
| 20 | 24,1 |
| 24 | 29,4 |
| 37 | 35,6 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 15,2 |
| 24 | 16,2 |
| 30 | 17,1 |

Ergebnis: Beide Lösungen waren klar und ohne Niederschlag geblieben. Die Rhodan-Titration erwies sich auch in diesem Falle als unbrauchbar.

Die nach der jodrhodanometrischen Methode erhaltene Kennzahl blieb innerhalb der Fehlergrenze bei dem nach 24 Stunden erhaltenen Wert stehen.

Weißöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 2,5 |
| 20 | 2,5 |
| 24 | 3,5 |
| 37 | 4,1 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 1,0 |
| 24 | 1,9 |
| 30 | 1,7 |

Ergebnis: Die Rhodan-Anlagerung führte zu einem ungefähren Haltepunkt; der Wert ist aber einige Einheiten zu hoch.
Die nach der Jodrhodan-Titration nach 24 Stunden erhaltene J. Rh. Z. von 1,9 blieb über 6 Stunden bei diesem Wert konstant stehen. Die Lösungen waren in beiden Fällen klar geblieben.

Separatorenöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 3,1 |
| 20 | 3,4 |
| 24 | 4,3 |
| 37 | 5,1 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 0,4 |
| 24 | 0,9 |
| 30 | 1,1 |

Ergebnis: Die bisher niedrigste gefundene Kennzahl dieses Öles schließt fast jeglichen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen aus; diese Behauptung fußt auf der jodrhodanometrischen Bestimmungsweise.

Die Rhodan-Titration ergab zu hohe Werte, die indessen keinem Endwert zustrebten.

Beide Lösungen waren frei von Polymerem geblieben.

Kühl- und Schneideöl.

I. Anlagerung von Rhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 19,1 |
| 20 | 22,5 |
| 24 | 23,9 |
| 37 | 28,2 |

II. Anlagerung von Jodrhodan.

| Versuchsdauer in Stunden | J. Rh. Z. |
|---|---|
| 15 | 16,0 |
| 24 | 17,2 |
| 30 | 17,1 |

Ergebnis: Ergaben die Rhodan-Versuche keine brauchbaren Ergebnisse, so blieb der nach der Jodrhodan-Titration erhaltene Wert von 17,2 über 6 Stunden konstant.

Die Lösungen waren in beiden Fällen klar geblieben.

**Zusammenfassung.**

Vorstehende Untersuchungen ergaben eindeutig die Unzulänglichkeit der Anwendung des freien Rhodans für die Bestimmung der Ungesättigtheit von Benzinen und Ölen. Konnte an einheitlichen Kohlenwasserstoffen gezeigt werden, daß der Endwert der Rhodanaddition über den theoretischen Wert nicht hinauswächst, aber im Gegensatz zu Brom keine Substitution eintritt, so erwies sich diese Bestimmungsweise auf dem Gebiete der technischen Kohlenwasserstoffe, vielleicht wegen ihrer zu großen Empfindlichkeit, als unbrauchbar.

Die Bestimmung der ungesättigten Anteile mit Hilfe einer Lösung von Jodrhodan in Benzol ergab in fast allen Fällen einen nach 24 Stunden konstant bleibenden Endwert. Außerdem hat diese Methode noch zwei große Vorteile. Einerseits sind $\frac{n}{10}$-Lösungen von Jodrhodan in Benzol fast unbeschränkt haltbar und monatelang titerkonstant, zum andern ist Benzol, ganz abgesehen von seiner Billigkeit, ein indifferentes und gutes Lösungsmittel für alle zur Untersuchung gelangten Stoffe.

**Bestimmung der J. Rh. Z. von Benzinen und Ölen.**

Von der im Dunkeln aufbewahrten Lösung von Jodrhodan in Benzol (ca. $\frac{n}{10}$) läßt man zur Titerstellung 20 ccm in eine trockene Schliff-Flasche fließen. Die darauffolgende Zugabe von 20 ccm einer 10%igen Kaliumjodidlösung und ein sofortiges Durchschütteln muß sehr rasch erfolgen, andernfalls treten Hydrolysenfehler auf. Die ausgeschiedene Jodmenge wird mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert.

Zur Analyse der Benzine wägt man diese nach vorheriger Trocknung mit Natriumsulfat in kleinen, dünnwandigen Ampullen, bei Ölen in Miniaturbechergläsern ab, und zwar bei stark ungesättigten Stoffen ca. 0,1 g, sonst 0,2—0,5 g. Wenn man keine Anhaltspunkte für den Grad der Ungesättigtheit hat, ist ein Vorversuch ratsam.

Die Ampullen bezw. Bechergläschen werden in einer 200 ccm Schliff-Flasche mit 20 ccm der titrierten Lösung von Jodrhodan in Benzol zusammengebracht. Darauf zertrümmert man die Ampullen durch kräftiges Umschütteln und läßt 24 Stunden im Dunkeln stehn. Dann fügt man wie bei der Blindprobe 20 ccm 10%ige Kaliumjodid-Lösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfat-Lösung zurück.

Berechnung: Unter Zugrundelegung des Titers der Jodrhodan-Lösung in Benzol stellt man die Anzahl der verbrauchten ccm Lösung fest und errechnet die Jodrhodanzahl, indem man den Verbrauch auf Jod pro 100 g Kohlenwasserstoff bezieht.

Gegeben: e = Einwaage in g

a = Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ - Thiosulfat-Lösung für die Blindprobe

b = Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ - Thiosulfat-Lösung für den Hauptversuch

Berechnet: J. Rh. Z. $= \frac{1{,}269 \cdot (a-b)}{e}$.

## D. Über das Jodrhodan.

Lösungen des freien Rhodans in organischen Lösungsmitteln sind nur von begrenzter Haltbarkeit, eine Tatsache, die eine Erschwerung der rhodanometrischen Analyse bedeutet[21]). Bei Versuchen, die Polymerisation zu unterbinden, konnte durch den Zusatz von Jod, selbst bei nur 2% bezüglich der Rhodanmenge, eine nennenswerte Stabilisierung erreicht werden.

Die wasserhellen Rhodanlösungen nehmen auf den Zusatz von Jod die

[21]) Über die Titerbeständigkeit von Rhodanlösungen vgl. H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet, Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin 1935.

Farbe des letzteren in dem betreffenden Lösungsmittel an. Versetzte man sie aber mit ungesättigten Verbindungen, die sich sonst gegenüber Jod indifferent verhalten, so tritt Entfärbung ein. Diese Beobachtung führte dazu, der Frage nach der Existenz einer Verbindung zwischen Jod und Rhodan nachzugehen. Schon Linnemann[22]) beobachtete bei der Umsetzung von Silber-Rhodanid mit Jod in ätherischer Lösung, daß zwar Silberjodid gebildet wurde, die Farbe des Jods aber nicht verschwand. Er vermutete die Gegenwart eines „Jodcyansulfids", dessen Nachweis jedoch nicht gelang. Soederbäck[23]) bestätigte Linnemanns Ergebnisse, entfernte das Jod nahezu völlig durch Schütteln der Lösung mit Quecksilber und erkannte in ihr die Gegenwart von freiem Rhodan. Er nahm an, daß die Einwirkung des Jods auf Silber- und Quecksilberrhodanid zu einem Gleichgewicht führt, das von den jeweils verwandten organischen Lösungsmitteln abhängig ist. Bei Verwendung von Chloroform setzte sich Silberrhodanid mit Jod nahezu vollständig in Rhodan und Silberjodid um. Nach meinen Versuchen ist dieses noch ausgesprochener in Eisessig-Lösungen der Fall. Hier reagiert Silberrhodanid mit Jod genau so wie Bleirhodanid mit Brom bei der üblichen Darstellung von Rhodan-Lösungen. Die Frage, ob eine Verbindung zwischen Jod und Rhodan existiert, harrte der experimentellen Klärung.

### Versuche zur Darstellung von Jodrhodan.

Das freie Rhodan hat, wie bekannt, halogenähnliche Eigenschaften und steht in Bezug auf seine Reaktionsfähigkeit zwischen Brom und Jod. Daß es mit Chlor reagieren kann, bewiesen H. P. Kaufmann und J. Liepe[24]). Das dem Jodtrichlorid analoge Rhodantrichlorid $(SCN)Cl_3$ ließ sich einwandfrei identifizieren, während die Verbindung (SCN) Cl Rhodanmonochlorid, bisher nur in einer polymeren Form, vielleicht zyklischer Natur, isoliert werden konnte. Wenn aus Jod und Rhodan tatsächlich eine Verbindung der Konstitution J . SCN oder J . N = C = S entsteht, so mußte von vornherein an ein Gleichgewicht

$$J_2 + (SCN)_2 \rightleftarrows 2\ J\ .\ SCN$$

gedacht werden. Einen Hinweis auf dieses Gleichgewicht ergab schon der Versuch auf S. 17. Da Lösungen, die Jod und Rhodan enthalten, aktiver sind als Lösungen des freien Rhodans, so muß dies, wie später noch eingehender bewiesen wird, auf der Reaktionsfähigkeit des Jodrhodans beruhen. Ist ein Gleichgewicht vorhanden, so muß die Erhöhung der Jodmenge eine Steigerung der Jodrhodan-Konzentration bewirken, d. h. eine Erhöhung der Aktivität der Lösung. Dies ist aber die schon früher gemachte Feststellung.

Die günstigsten Voraussetzungen für die Möglichkeit der Abscheidung des Jodrhodans mußten demnach diejenigen Lösungsmittel bieten, in denen das Gleichgewicht zu seinen Gunsten verschoben war, oder in denen das Ausgangsmaterial und das Endprodukt verschieden löslich waren.

#### Äther.

In 200 ccm absoluten Äther wurden durch Umsatz von Bleirhodanid und Bromjod eine etwa n-Jodrhodan-Lösung hergestellt und der Äther bei Zimmertemperatur im Vakuum ohne jegliche Erwärmung abgesaugt. Die ätherische Lösung kühlte sich bald stark ab; man erwärmte nun mit der Hand, bis der Äther abgesaugt war. Ein braunes Öl, dem vielleicht noch etwas Äther beigemengt war, blieb zurück. Nach etwa 5 Minuten verpuffte das

[22]) Liebigs Ann. Chem. **120**, 36. 1861.
[23]) Diss. Uppsala 1918, S. 9.
[24]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 923 (1924).

ganze Öl unter Ausstoßung rotbrauner Dämpfe. Bei Wiederholung des Versuches wurde der Vakuumkolben in Eis gestellt; der Wasserstrahlpumpe war diesmal ein Chlorcalziumturm vorgeschaltet. Nachdem ein erheblicher Teil des Äthers abgesaugt war, traten an den Gefäßwandungen Abscheidungen reinen kristallinen Jods auf. Nach weiterem Einengen war ein hellbraunes Öl zu beobachten.

Äther war also für die Isolierung des Jodrhodans insofern unbrauchbar, als sich dieses darin zu leicht löst und die Löslichkeit von Jod und Rhodan zu sehr verschieden ist. Durch die zunächst eintretende Abscheidung des Jods verarmt die Lösung an dieser Komponente. Die darauf eintretende Abscheidung des Rhodans, die mit der Abscheidung des Jods nunmehr einhergeht, macht sich kenntlich an dem braunen Öl, das weit mehr Rhodan als Jod enthält.

Äthylchlorid, Benzol, Eisessig.

Dasselbe zeigte sich auch bei Äthylchlorid, Benzol und Eisessig. Auch hier trat zunächst Jodabscheidung ein und dann das Auftreten eines Öles, das je nach dem Lösungsmittel mehr oder minder hell- bis dunkelbraun gefärbt war.

Pentan.

Schließlich wurde noch versucht, aus einer konzentrierten Benzol-Lösung das Jodrhodan durch ein anderes Lösungsmittel auszufällen. Da Pentan sowohl Jod wie Rhodan schlecht löst, so waren in diesem Lösungsmittel die besten Voraussetzungen gegeben.

100 ccm Benzol (über Natrium getrocknet) wurden mit 30 g Bleirhodanid und 3 ccm Brom versetzt. Nach dem Verbrauch des Broms und Zugabe von 12,7 g Jod wurde in ein Becherglas filtriert. Mit 200 ccm Pentan versetzt, machte sich an der Gefäßwandung bald die Abscheidung von nach Jod aussehenden kristallinen Produkten bemerkbar. Nach 10 Minuten wurde die Lösung von der Ausscheidung abdekantiert; ein Öl war nicht zu beobachten. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Gemenge, das Jodrhodan enthält. Läßt man natürlich das Produkt längere Zeit an der Luft stehen, so wird es teilweise (außer Jod) in allen Lösungsmitteln unlöslich. Nach der Behandlung mit Natriumthiosulfat bleibt polymeres Rhodan zurück.

Hatten die vorstehenden Versuche gezeigt, daß die Abscheidung des Jodrhodans aus Gründen des Gleichgewichtes erhebliche Schwierigkeiten bereitete, so mußte die Isolierung unter Verzicht eines Lösungsmittels bei nur festen Ausgangsmaterialien versucht werden.

Eine durch Verreiben von 8 g Bromjod und 6 g Kaliumrhodanid, das durch Schmelzen getrocknet war, erhaltene Paste wurde in einen 200 ccm-Rundkolben gebracht, mit einer auf 20° abgekühlten Saugflasche verbunden und die Apparatur unter $\frac{1}{10}$ mm Druck gesetzt. Die beabsichtigte Sublimation des Jodrhodans trat nicht ein. Statt dessen waren in der Saugflasche winzige Kriställchen von Jod festzustellen, die frei von Schwefel waren. Die Paste im Kolben polymerisierte allmählich durch den Verlust an Jod. Wahrscheinlich liegt demnach selbst im freien Zustande ein Gleichgewicht zwischen Jod, Rhodan und Jodrhodan vor.

**Isolierung der Anlagerungsprodukte des Jodrhodans an ungesättigte Verbindungen.**

Gelang der Beweis des Jodrhodans durch Isolierung desselben nicht, mußte zudem die Feststellung gemacht werden, daß es sich im Jodrhodan um eine lockere Verbindung handeln konnte, die nur im Gleichgewicht existenzfähig ist, so konnte die Isolierung der Einwirkungsprodukte des Jod-

rhodans auf ungesättigte Verbindungen den Beweis seiner Existenz erbringen.

Dazu mußte von vorherein beachtet werden, daß durch das vorhandene Gleichgewicht Jod, Rhodan und Jodrhodan mit der betreffenden ungesättigten Verbindung reagieren können. Der größeren Aktivität des Jodrhodans ist es zu verdanken, daß die Jodrhodanide im Reaktionsprodukt weit überwiegen. Immer waren Jodide und Rhodanide festzustellen. In Anbetracht des höheren Molekulargewichtes der Dijodide konnten dieselben durch wiederholtes Schütteln mit kleinen Anteilen aktiver Kohle fast restlos entfernt werden, allerdings unter erheblichen Verlusten.

Die im Vergleich zum Rhodan größere Beständigkeit von Lösungen, die Jod und Rhodan enthalten, erlaubt die Anwendung höherer Temperaturen. Erhitzt man nämlich eine Lösung äquivalenter Mengen Jod und Rhodan in Benzol am Rückflußkühler, so zeigt sie eine weit größere Beständigkeit als die reine Rhodanlösung. Erst nach Stunden tritt eine Polymerisation ein, die dann aber sehr schnell fortschreitet. Der polymere Niederschlag enthielt reichlich Jod, während die Lösung an Jod verarmt war. Die Behandlung des Niederschlages mit festem Natriumthiosulfat in der Reibschale ergab noch nach 4 Stunden einen Gehalt von 25% Jod. Erst durch anhaltendes Kochen mit konz. Natriumthiosulfat-Lösungen kann das Jod allmählich entfernt werden. Ob sich in diesem Niederschlag ein „polymeres Jodrhodan" befindet, das seinerseits ebenfalls nur eine lockere Verbindung darstellen könnte, oder ob die Polymerisation von dem im Gleichgewicht vorhandenen Rhodan ausgeht und Jod dabei fest adsorbiert, soll dahingestellt bleiben.

Für die präparative Seite brachten die Versuche neue Gesichtspunkte, vor allem die relative Wärmebeständigkeit von Jodrhodan-Lösungen in Benzol. Um sie für die präparativen Versuche auszuwerten, mußte berücksichtigt werden, daß Jodrhodan unter der Wirkung jodrhodanierter Produkte polymerisiert. Ein direktes Zusammengeben der Ausgangsprodukte und nachträgliches Kochen war deshalb nicht ratsam. Es wurde deshalb der Kunstgriff angewandt, die Jodrhodan-Lösung in die siedende Lösung eintropfen zu lassen. Damit ergibt sich folgende fast allgemein gültige Vorschrift für eine Jodrhodanierung:

Man löst den zu behandelnden Stoff je nach der Menge und Löslichkeit in 50—100 ccm Benzol (evtl. heiß) und kocht in einem 500—1000 ccm peinlichst getrockneten Schliffkolben am Rückflußkühler (gegebenenfalls, besonders wenn Jod sich an die betreffende Verbindung nicht anlagert oder in der Wärme wieder leicht abgespaltet wird, also ein weitgehend reines Jodrhodanid verlangt wird, gibt man noch so viel Jod in den Kolben, wie man später Jod als Jodrhodan zugibt). Durch den Kühler läßt man mittels eines Tropftrichters eine ca. $\frac{n}{10}$-Lösung von Jodrhodan in Benzol tropfenweise zufließen, mit etwa 20% Überschuß an Jod-Rhodan. 200 ccm Lösung dürfen erst in ca. 20—30 Minuten zugetropft sein. Man kocht danach noch 1 Stunde, läßt erkalten, filtriert in einen Scheidetrichter, entfernt den Überschuß mit con. Natriumthiosulfat-Lösung, trocknet mit Calziumchlorid und destilliert das Benzol unter gelindem Erwärmen im Vakuum ab. Die Jodrhodanide bleiben als mehr oder minder viskose Öle zurück.

### Elaidinsäure.

In die siedende Lösung von Elaidinsäure und Benzol tropft man eine Lösung von Jod und Rhodan im gleichen Lösungsmittel ein. Sie wurde aus der üblichen Rhodanlösung unter nachträglichem Hinzufügen von Jod bereitet. Nach längerem Erhitzen beseitigte man das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat, trocknete die Lösung und verjagte das Benzol im Vakuum.

Es blieb ein hellgelbes, viskoses Öl zurück, dessen Jodgehalt mehrere Prozente unterhalb der Theorie einer Jodrhodanstearinsäure lag, während der Schwefelgehalt höher war.

23,5% Jod (Theorie: 27,2%)
7,38 % Schwefel (Theorie: 6,85%).

Die Reaktion ist so zu erklären, daß sowohl Jodrhodan als auch im Gleichgewicht vorhandenes freies Rhodan mit Elaidinsäure reagieren. Freies Jod setzt sich mit Elaidinsäure bei Siedetemperatur des Benzols nur geringfügig um. Der größeren Aktivität des Jodrhodans ist es zu verdanken, daß das Jodrhodanid im Reaktionsprodukt weit überwiegt. Erhöht man nun die Jodmenge in der zur Reaktion erforderlichen Rhodanlösung, so verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten des Jodrhodans und das Reaktionsprodukt besteht nunmehr nahezu völlig aus dem Anlagerungsprodukt des Jodrhodans an Elaidinsäure (25,14% Jod), das, wie später bewiesen wird, eine 10-Rhodan-9-jod-stearinsäure ist.

Wenn es demnach in Anbetracht des Gleichgewichtes nicht gelang, unmittelbar zu einem reinen Jodrhodanid zu gelangen, so mußte versucht werden, eine Trennung der Nebenprodukte vom Jodrhodanid herbeizuführen. Die Abtrennung des Dijodids, das in diesem Falle nur in geringfügigen Mengen vorhanden ist, gelingt nahezu vollständig, wenn auch unter erheblichen Verlusten an Reaktionsprodukt, durch öfteres Schütteln der petrolätherischen Lösung mit aktiver Kohle. Da das Dirhodanid der Elaidinsäure in Pentan schwer löslich ist, wurde zunächst versucht, mit Hilfe dieses Lösungsmittels eine Abtrennung des Dirhodanids zu erhalten. Die vollkommene Löslichkeit des erhaltenen Öles in Pentan versperrte aber auch diesen Weg (Löslichkeitsbeeinflussung). Auch die Versuche, über das Bariumsalz (löslich in organischen Solventien) eine Reinigung zu bewirken, schlugen fehl. Hier zeigt sich die bekannte Schwierigkeit, Öle, die man nicht destillieren kann, von Beimengungen zu befreien. Schließlich wurde versucht, durch einen noch größeren Überschuß von Jod (Jod: Rhodan wie 3 : 1) die Aussichten für ein reines Jodrhodanid von vornherein günstiger zu gestalten. Gleichzeitig sollte der Versuch in der Kälte durchgeführt werden. Man gab also in diesem Falle die Lösungen einfach zusammen. Nach 4 Stunden wurde der Überschuß mit Natirumthiosulfat entfernt, die Lösung getrocknet und das Benzol im Vakuum verjagt. Das hellgelbrote Öl war diesmal weniger viskos und hatte einen stechenden, zu Tränen reizenden Geruch. Die Analyse bewies die völlige Unzulänglichkeit der Methode.

Jod: 33,32%, Schwefel: 4,66%.

Die Addition des Jods tritt in der Kälte viel zu sehr in Erscheinung, wie auch schon van der Steur[25]) zeigte. Wie schon erwähnt, muß dem freien Rhodan (und damit auch dem Jodrhodan) in Benzol eine höhere Polymerisationsstufe als $(SCN)_2$ zugesprochen werden. Ein etwa vorhandenes Gleichgewicht im Sinne:

$$(SCN)_2 + (SCN)_2 \rightleftarrows (SCN)_4$$

wird aber durch höhere Temperaturen weitgehend nach links verschoben, weshalb auch bei der Siedetemperatur des Benzols die bisher reinsten Jodrhodanide gefunden wurden, ganz abgesehen davon, daß evtl. gebildete Dijodide bei höheren Temperaturen das Jod wieder abspalten.

An dieser Stelle sei noch ein Verfahren zur Herstellung von Jodrhodanid (wenn auch unrein) besprochen. Es beruht darauf, daß Kaliumrhodanid mit Jod im Gleichgewicht steht, gemäß:

---

[25]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46,** 278, 397, 409, 419 (1927).

$$KSCN + J_2 \rightleftarrows JSCN + KJ.$$

Das, wenn auch nur in geringer Menge vorliegende Kaliumjodid wurde durch Bleirhodanid abgefangen, so daß sich immer von neuem Jodrhodan nachbilden kann, das seinerseits einen Acceptor hat (Elaidinsäure):

$$2\ KJ + Pb(SCN)_2 = PbJ_2 + 2\ KSCN.$$

Das Kaliumrhodanid wird also ebenfalls nachgebildet, ein schönes Beispiel einer Kettenreaktion. Man schüttelte Elaidinsäure mit Jod, Kaliumrhodanid und Bleirhodanid mehrere Stunden lang in Methylalkohol. Das Filtrat wurde mit wässriger Natriumthiosulfatlösung versetzt und das Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das mit einem festen Stoff, wahrscheinlich Elaidinsäure, durchmischt war. Durch die Überführung in die Ketostearinsäure mit alkoholischem Alkali (siehe unten) konnte der Beweis erbracht werden, das tatsächlich ein Jodrhodanid, wenn auch unrein, vorgelegen hatte.

Noch interessanter als das Jodrhodanid erwiesen sich einige seiner Umwandlungsprodukte.

Die Reduktion mit Zink und Eisessig ergab, wie zu erwarten war, Elaidinsäure zurück.

Bemerkenswert ist die leichte Abspaltbarkeit des Jods als Jodwasserstoff mit Natriumbikarbonat. Man löst Elaidinsäurejodrhodanid in Äthylalkohol und kochte mit Natriumbikarbonat am Rückflußkühler. Die noch heiße Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, kurz aufgekocht und das Öl in Äther aufgenommen. Nach der Entfernung des Äthers bleibt ein hellgelbes, viskoses Öl zurück, wahrscheinlich ein noch nicht isoliertes Monorhodanid. Noch bevor also die Rhodangruppe durch Natriumbikarbonat nennenswert angegriffen wird, findet Jodwasserstoff-Abspaltung statt. Die Verbrennung ergab zwar zu tiefe Werte

3,4-% N (Theorie: 4,13%) 82,6% der Theorie
7,88% S (Theorie: 9,44%) 83,1% der Theorie

doch stehen Schwefel und Stickstoff im Verhältnis 1 : 1. Wahrscheinlich ist eine HSCN-Abspaltung nicht ganz zu vermeiden.

Entscheidend war die Umsetzung des Elaidinsäurejodrhodanids (bezw. des Monorhodanids) mit alkoholischer Kalilauge.

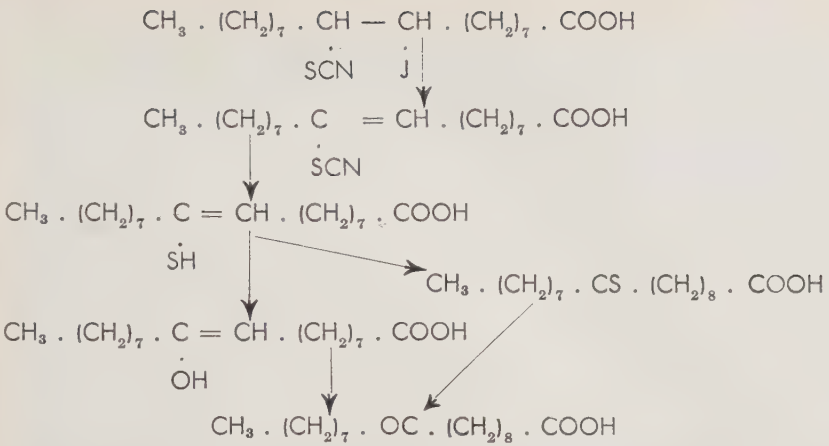
Man löste Elaidinsäurejodrhodanid in Alkohol und gab einen 200%igen Überschuß an Kalilauge zu, so daß eine ca. 2n-Lösung entstand. Nach 1—2-stündigem Kochen unter Rückfluß säuerte man mit verdünnter Schwefelsäure an. Unter Schwefelwasserstoffentwicklung schied sich eine aus Alkohol gut kristallisierende Säure von Smp. 74—75° aus, deren Analyse und Überführung in den Äthylester[26]) einwandfrei das Vorliegen einer 10-Ketostearinsäure (Octodecanon-(10)-säure-(1)) bewies. Das gleiche Produkt wurde bei Verwendung des Monorhodanids erhalten. Ob sich in der alkalischen Lösung intermediär ein Thioenol bildet, das in die Ketosäure umgewandelt wird, oder ob zunächst eine Thioketosäure auftritt, möge dahingestellt bleiben.

Die leichte Entschwefelung von Thioketosäuren in alkalischer Lösung ist bekannt[27]).

---

[26]) Baruch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27,** 174.

[27]) L. Gattermann: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28,** 2869 (1895). A. Schönberg: ebenda **58,** 1793 (1925).




Dieser Reaktionsverlauf beweist zunächst, daß in der benzolischen Lösung von Jod und Rhodan ein Jodrhodanid vorlag. Mit der Isolierung der Ketostearinsäure kann weiter ausgesagt werden, daß

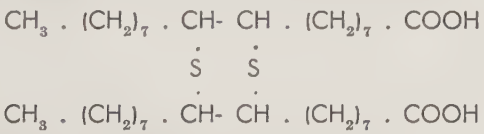
1. sich das Rhodan in 10-Stellung, das Jod in 9-Stellung addiert hat,
2. im isolierten Monorhodanid eine 10-Monorhodanelaidinsäure vorlag.

Somit gibt die Überführung eines Jodrhodanids in die entsprechende Ketoverbindung Aufschluß über die Stellung von Rhodan bezw. Jod im Jodrhodanid. Die erhaltenen Produkte sind insofern von Interesse, weil sie die Überführung ungesättigter Säuren in die meist gut kristallisierten entsprechenden Ketosäuren gestatten.

Das ölige Jodrhodanid der Elaidinsäure kann kein Gemisch von Dijodid und Dirhodanid sein, denn beide liefern bei der alkalischen Zersetzung keine Ketosäuren.

Ganz abgesehen davon, daß eine Jodierung durch Eintropfen einer benzolischen Jodlösung in die siedende Lösung von Elaidinsäure im gleichen Lösungsmittel kaum stattfindet, liefert das Reaktionsprodukt mit alkoholischem Alkali ein öliges Verseifungsprodukt.

Die Verseifungsprodukte der Dirhodanstearinsäure (Elaidinsäuredirhodanid) sind schwefelhaltige, stickstoffreie Stoffe vom Smp. 63—64° [28]). Eine Entschwefelung durch reines Alkali, ja selbst bei Gegenwart von Blei-, Silber- und Quecksilbersalzen, war bisher nicht möglich. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Derivat des Dithians mit der Strukturformel:

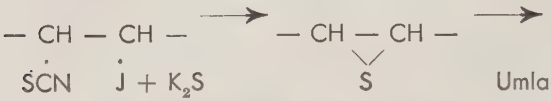



Dieser Stoff liefert bei der Behandlung von Jod und Alkali ein faktisartiges Produkt, alles Reaktionen, die das Jodrhodanid der Elaidinsäure nicht lieferte. Immerhin bestand noch die Möglichkeit, daß bei der Einwirkung von Alkali auf das Jodrhodanid zwar zunächst Jodwasserstoff abgespalten wurde, in der nächsten Phase aber die SCN-Gruppe mit Alkali unter Bildung einer OH-Gruppe und Kaliumrhodanid reagiert. Ganz abgesehen davon, daß die Schwefelwasserstoffentwicklung keine Erklärung gefunden hätte, war die

[28]) s. Diss. Gindsberg und Diss. Salchow.

Bildung von Ketosäuren aus Dihalogeniden nie beobachtet worden. Da es sich in diesem Falle aber um Halogenide mit Halogenen verschiedener Aktivität handelt, so war der Gedanke von vornherein gerade nicht ganz zu verwerfen. Dann hätten aber Anlagerungsprodukte des Chlorjods und Bromjods an Elaidinsäure bei der Verseifung ebenfalls Ketosäuren liefern müssen. Indessen gab die nach Holde[29]) dargestellte Bromjod- und Chlorjodstearinsäure Verseifungsprodukte ungesättigten Charakters, aber keine Ketosäuren.

Versuche, das zweite Zwischenprodukt der Verseifung des Jodrhodanids, die Thioketosäure zu fassen, schlugen fehl. Eine Reaktion im Sinne der Gleichung




trat nicht ein, ebensowenig mit Thioessigsäure oder elementarem Schwefel. Bevor eine Einwirkung erzielt wird, tritt Zersetzung der Ausgangsprodukte ein, weshalb nur zähschmierige Massen erhalten werden konnten.

### Ölsäure.

Die Anlagerung von Jodrhodan an Ölsäure bot insofern eine Schwierigkeit, als sich schon Jod an Ölsäure leicht anlagert. An die Isolierung eines auch nur angenähert reinen Produktes konnte also von vornherein nicht gedacht werden. Das Jodrhodanid der Ölsäure war deshalb stark dunkel gefärbt, fast ebenso das Monorhodanid (durch Umsatz mit Natriumbikarbonat).

Interessant war die Reduktion mit Zink und Eisessig, die zur Stearinsäure führte (J. Z. O). Da aber in gewissen Fällen[30]), z. B. bei Erucasäure, festgestellt werden konnte, daß die Reduktion von Dijodiden mit Zink und Salzsäure zu der betreffenden gesättigten Verbindung führt, die Bildung des Ölsäuredijodids bei der Einwirkung von Jodrhodan auf Ölsäure aber durchaus gegeben ist, so könnte die Isolierung der Stearinsäure auch auf die Anwesenheit des Dijodis im Ölsäurejodrhodanid zurückgehen. Sicherlich ist die Reduktion auf die gleichzeitige Bildung von Jodwasserstoff zurückzuführen und somit wäre die Überführung des Jodrhodanids in die gesättigte Verbindung immerhin denkbar.

Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge ergab wie bei Elaidinsäure die Ketostearinsäure vom Smp. 74—75° in etwas schlechterer Ausbeute. Es hatte also auch hier Addition des Rhodans im Jodrhodanid in 10-Stellung stattgefunden.

### Erucasäure.

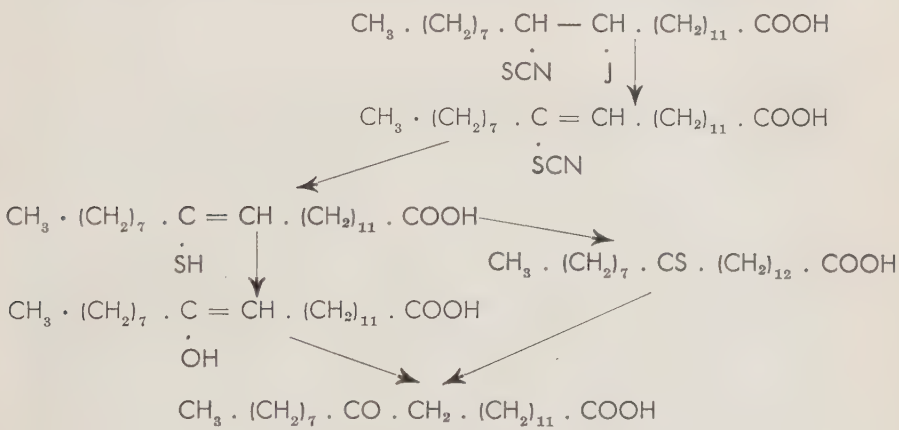
Die Verhältnisse bei der Erucasäure erwiesen sich als weitgehend analog. Auch hier stellte das Jodrhodanid ein viskoses Öl vor, das bei der Isolierung zunächst durch das gleichzeitig entstehende Dijodid dunkelrot anfiel. Löste man aber das Öl in Pentan und schüttelte mehrere Male mit kleinen Anteilen aktiver Kohle, so läßt sich das Dijodid fast quantitativ entfernen, so daß schließlich ein reines, hellgelbes Öl erhalten werden konnte. Blieb aber ohne diesen Prozeß die Ausbeute nur 2% hinter der Theorie zurück, so

[29]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58,** 1071 (1925), ebenda **59,** 113 (1926).
[30]) Strohmann, Langbein, Journ. prakt. Chem. (2) **42,** 379. Talanzew, Journ., prakt. Chem. (2) **50,** 72.

waren hierdurch erhebliche Verluste entstanden. Für die nachstehenden Versuche reichte die Reinheit des obigen Jodrhodanids aber aus. Die Reduktion mit Zink und Eisessig ergab ein Gemisch von Behensäure und Erucasäure (J. Z. 36,6; Smp. 66—68°), in geringer Ausbeute. War einerseits die Überführung des Erucasäuredijodids in Behensäure bekannt, so konnte hinsichtlich der geringen Ausbeute ausgesagt werden, daß bei der Einwirkung von Jodrhodan auf Erucasäure das Dijodid nur geringfügig entstanden war.

Die Behandlung mit alkoholischem Natriumbikarbonat führte, wie bei Elaidinsäure, zum öligen, gelblichroten Monorhodanid, doch war in diesem Falle eine weitgehende Zersetzung des Monorhodanids eingetreten, das sich an der ausscheidenden Ketosäure kenntlich machte.

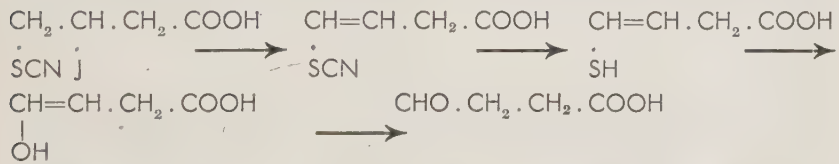
Die Verseifung des Erucasäure-jodrhodanids mit alkoholischer Kalilauge ergab mit ca. 50%iger Ausbeute eine Ketobehensäure vom Smp. 82—83°. Daß hier die Ketobehensäure $CH_3 . (CH_2)_7 . CO . (CH_2)_{12} . COOH$ [31]) Dokosanon-(14)-säure-(1) vorlag, konnte durch die Überführung in den Methylester [32]) erhärtet werden (Smp. 57—58°). Der Reaktionsverlauf wäre also ganz analog wie bei der Elaidinsäure zu formulieren:



**Vinylessigsäure.**

Das Jodrhodanid der Vinylessigsäure wurde als ein viskoses hellgelblichrotes Öl erhalten; Ausbeute ca. 70%ig.

Die Verseifung hätte nach den bisherigen Umsetzungen folgendermaßen verlaufen müssen:



Indessen wurde ein rotes, schwefelhaltiges, stickstoffreies Öl erhalten. Ob es sich hier um eine Thioaldehydkarbonsäure $CHS . CH_2 . CH_2 . COOH$ (auch

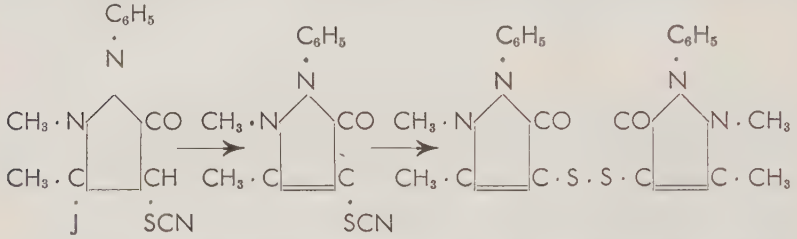
[31]) Holt, Baruch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26,** 838. Baruch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27,** 176. Fileti, Journ. prakt. Chem (2) 48, 336; G. **23** II, 399.

[32]) Feleti, Journ. prakt. Chem. (2) 48, 340; G. 23 II, 402.

polymer) oder um eine Disulfidkarbonsäure handelt, konnte nicht bewiesen werden. Die Erscheinung, daß die Verseifung niedrig molekularer jodrhodanierter Stoffe zu schwefelhaltigen und stickstoffreien Stoffen führt, wurde allgemein beobachtet.

### Antipyrin.

Klarer konnte der Vorgang beim Antipyrin verfolgt werden. Die Komponenten wurden hier, in Benzol gelöst, in der Kälte einfach zusammengegeben. Schon nach kurzer Zeit fiel eine schmierige, an den Wänden haftende Substanz aus, die wahrscheinlich das Jodrhodanid vorstellt. Schüttelte man die Lösung samt diesem ausgeschiedenen Produkt mit einer Natriumthiosulfatlösung, so erfolgte Entfärbung unter Auflösung der roten Masse. Aus der Lösung konnte nur das Monorhodanid des Antipyrins isoliert werden; das Jodrhodanid war also schon durch die Einwirkung des Natriumthiosulfats unter Abspaltung von Jodwasserstoff in das Monorhodanid übergegangen, das im weiteren Verlauf der Identifizierung in das Antipyrindisulfid überführt werden konnte.



Bei Antipyrin liegt einwandfrei die Überführung eines Monorhodanids in ein Disulfid vor.

Daß im Antipyrin eine besonders aktive Doppelbindung vorliegt, konnte dadurch bewiesen werden, daß schon Eisenrhodanid eine Rhodanierung bewirkte. Man löste Antipyrin in Eisessig und erwärmte mit Eisenrhodanid auf dem Wasserbade. Durch Versetzen mit Alkali schied sich beim Einengen des Filtrats das Antipyrindisulfid vom Smp. 256° aus.

Die Reaktion ist so zu erklären, daß Eisen-(III)-rhodanid in Eisen-(II)-rhodanid und freies Rhodan disproportioniert:

$$2\ Fe(SCN)_3 = 2\ Fe(SCN)_2 + (SCN)_2.$$

In diesem Sinne ist auch die katalytische Wirkung des Eisens bei der Rhodanierung von Stoffen zu erklären.

Die Reaktion bietet durchaus nichts Überraschendes, zeigten doch schon H. P. Kaufmann und seine Mitarbeiter[33]), daß Kupfer-(II)-rhodanid in analoger Weise reagiert:

$$2\ Cu(SCN)_2 = Cu_2(SCN)_2 + (SCN)_2.$$

Auch mit anderen Stoffen wie Anilin und Phenetidin reagiert Eisenrhodanid. Indessen konnten die erhaltenen Stoffe nicht eindeutig indentifiziert werden.

### Äthylen.

Versuche, das Jodrhodanid des Äthylens zu erhalten, erwiesen sich als äußerst schwierig, da Äthylen sehr leicht Jod addiert. In eine zum Sieden gebrachte Benzol-Lösung leitete man mit Chlorkalzium getrocknetes Äthylen

[33]) s. Diss. H. Küter.

ein, das man nach der üblichen Laboratoriumsmethode durch Erhitzen eines Gemisches von Schwefelsäure und Äthylalkohol herstellte, unter gleichzeitigem Zutropfen einer Jodrhodanlösung im gleichen Lösungsmittel. Bei einem Versuch, bei dem Äthylen nur langsam in die siedende Lösung eingeleitet wurde, konnte nach Entfernung des überschüssigen Jods mit Natriumthiosulfat und Abdestillieren des Benzols im Vakuum ein hellgelbes Öl erhalten werden.

Wiederholungsversuche, bei denen Äthylen lebhaft eingeleitet wurde oder das Gas in einer Schüttelbirne mit der Lösung bei Zimmertemperatur zur Reaktion gebracht war, ergaben neben einem roten Öl das Äthylendijodid, das in reichlicher Menge entstanden war.

Das hellgelbe, ölige Äthylenjodrhodanid färbte sich beim Kochen mit Wasser rotbraun. Bei Versuchen, es in Äther-Alkohol zu lösen, hinterließ es eine amorphe, jod- und schwefelhaltige, gelbe Substanz ohne Schmelzpunkt.

Die Verseifung des Jodrhodanids, die nach den Versuchen auf dem Fettgebiet Azetaldehyd hätte ergeben müssen ,

$$\underset{\cdot}{\mathrm{CH_2}}\cdot\underset{\cdot}{\mathrm{CH_2}}\xrightarrow{\mathrm{SCN}}\mathrm{CH_2}=\underset{\cdot}{\mathrm{CH}}\xrightarrow{\mathrm{SCN}}\mathrm{CH_2}=\underset{\cdot}{\mathrm{CH}}\xrightarrow{\mathrm{SH}}\mathrm{CH_2}=\underset{\cdot}{\mathrm{CH}}\xrightarrow{\mathrm{OH}}\mathrm{CH_3}\cdot\mathrm{CHO}$$

$$\mathrm{J}$$

führte zu einem roten, schwefelhaltigen in Äther löslichen Produkt.

### Azetylen.

Fast ebenso ungünstig lagen die Verhältnisse beim Azetylen, da auch dieses leicht Jod addiert. Das aus Kalziumkarbid hergestellte Azetylen wurde durch conc. Salpetersäure, der etwas Kupfernitrat zugesetzt war, und Natronlauge gereinigt, mit Schwefelsäure und Chlorkalzium getrocknet und dann in eine Jodrhodan-Lösung in Benzol bei Zimmertemperatur eingeleitet. Nach mehreren Stunden enthielt die Lösung reichlich polymeren Niederschlag. Das Filtrat wurde mit Natriumthiosulfat geschüttelt und die hellgelb gefärbte Benzol-Lösung durch freiwilliges Abdunsten eingeengt. Durch Versetzen mit Pentan konnte ein rot gefärbtes, viskoses Öl gefällt werden, das nach wiederholtem Auflösen in Benzol und Fällen mit Pentan allmählich vollständig polymerisierte.

Bei einem Versuch, durch Verseifung zu entscheiden, wieviel Mol. Jodrhodan des Azetylen addiert hatte, wurde auf die Isolierung des Jodrhodanids verzichtet. Gleichzeitig wurde diesmal so verfahren, daß in siedendes Benzol ein lebhafter Azetylenstrom unter gleichzeitigem Zutropfen von Jodrhodan in Benzol eingeleitet wurde. Nach einigen Stunden entfernte man das überschüssige Jod, versetzte die benzolische Lösung mit alkoholischem Alkali und engte im Vakuum stark ein. Nach Zugabe der gleichen Mengen alkoholischen Alkalis erhitzte man mehrere Stunden unter Rückfluß. Beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure trat die erwartete Schwefelwasserstoffentwicklung nicht ein; das sich ausscheidende Produkt war stark schwefelhaltig, jod- und stickstofffrei.

### Styrol.

Wenn auch das Jodrhodanid des Styrols unter Abspaltung von Jod allmählich polymerisierte, so war die Anlagerung doch interessant hinsichtlich der Jodrhodan-Existenz. Gibt man zu einer siedenden benzolischen Lösung von Styrol etwas Jod, so tritt Entfärbung nicht ein. Jeder einfallende Tropfen einer Jodrhodan-Lösung wird jedoch spontan entfärbt, ein augenfälliger Beweis der Jodrhodan-Existenz. Ist die theoretische Menge zugetropft, so bleibt die Farbe bestehen. Man unterbricht den Versuch, behandelt mit Thiosulfat und verjagt das Benzol im Vakuum. Das zurückbleibende dun-

kelrote Öl reizte stark zu Tränen und griff die Haut (besonders die Gesichtshaut) stark an. Aus einer benzolischen Lösung kann es durch Pentan ausgefällt werden, doch tritt langsam Polymerisation ein.

Die Verseifung des Styroljodrhodanids führte, selbst bei Gegenwart von Natriumplumbit, zu einem schwefelhaltigen, hellgelben Öl, das mit Wasserdampf flüchtig ist.

Ganz ähnliche Verhältnisse wurden beim Anethol gefunden, das ebenfalls ein unbeständiges Jodrhodanid bildet.

Im Anschluß hieran seien noch einige Versuche erwähnt, wie die Einwirkung von Jodrhodan auf Tiglinsäure, Salizylsäure und Zimtsäure, die keine Umsetzung brachten.

Die vorliegenden Versuche erbringen also den Nachweis, daß Jod und Rhodan in organischen Lösungsmitteln sich zu einer lockeren Verbindung von Jodrhodan vereinigen können. Dieses addiert sich an Doppelbindungen und zwar etwas energischer als das freie Rhodan, ohne jedoch die Aktivität des naszierenden Rhodans zu erreichen. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann man aussagen, daß Jodrhodan auf eine Verbindung auch dann nicht einwirkt, wenn mit naszierendem Rhodan keine Umsetzung erfolgt.

## E. Experimenteller Teil.

10-Rhodan-9-jod-stearinsäure (Elaidinsäurejodrhodanid).

10 g Elaidinsäure werden in 100 ccm Benzol (puriss., über Na getrocknet), gelöst und unter Rückfluß auf dem Wasserbade zum Sieden gebracht. Durch den Kühler läßt man mittels eines Tropftrichters eine Lösung von Jod und Rhodan (50% Überschuß) in Benzol innerhalb einer Stunde zutropfen, die durch Umsatz von 20 g Bleirhodanid, 2 ccm Brom und nachträgliches Hinzufügen von 7 g Jod in 200 ccm Benzol hergestellt ist. Nach dieser Zeit hält man noch eine Stunde zum Sieden, läßt erkalten und filtriert in einen Scheidetrichter, den man zuvor mit einer conc. Natriumthiosulfatlösung beschickt hat. Man schüttelt so lange, bis das überschüssige Jod verbraucht ist. Das Benzol nimmt dann zumeist eine hellgelbe Farbe an. Die Lösung wird mit Chlorkalzium getrocknet und das Benzol im Vakuum bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade abdestilliert. Ist das zurückbleibende Öl rot gefärbt, so nimmt man in 200 ccm Petroläther auf, schüttelt mit einer Spatelspitze hochaktiver Tierkohle und filtriert. Der Petroläther darf nur schwach gelblich gefärbt sein, andernfalls muß diese Operation wiederholt werden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt das Elaidinsäure-jodrhodanid in einer Ausbeute von 14 g (Theorie: 16,5 g) als hellgelbes viskoses Ö zurück.

16,049 mg Sbst.: 6,855 mg AgJ. — 287,8 mg Sbst.: 154,7 mg $BaSO_4$.
$C_{19}H_{34}SNJO_2$ Ber. J 27,16, S 6,86 . Gef. J 23,1, S 7,38.

Gibt man in den Reaktionskolben noch 7 g Jod, bevor Jodrhodan-Lösung eingetropft wird, so erhält man ein reineres Produkt.

26,209 mg Sbst.: 12,185 mg AgJ. — 17,070 mg Subst.: 9,040 mg $BaSO_4$.
$C_{19}H_{34}O_2$ SNJ. Ber. J 27,16 Gef. 25,14
Ber. S 6,86 . Gef. 7,28.

10-Rhodan-9-jod-stearinsäure mit gleichz. Verseifung (Kettenreaktion) 5,6 g Elaidinsäure werden mit 5 g Jod, 12 g Bleirhodanid und 4 g Kaliumrhodanid in 150 ccm Methylalkohol 5 Stunden lang geschüttelt. Das Filtrat wird mit wässriger Natriumthiosulfatlösung versetzt und das Öl im Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben 4 g eines hellgelben Öles zurück, das mit einem festen Stoff (wahrscheinlich Elaidinsäure) durch-

mischt ist. — Ohne an eine Reinigung zu denken, löst man das Produkt in 100 ccm Alkohol und kocht eine Stunde mit 5 g Kaliumhydroxyd. Beim Ansäuern scheiden sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung 3 g eines noch unreinen Stoffes aus, aus dem durch Umkristallisieren aus Alkohol die 10-Ketostearinsäure erhalten wird (Smp. 74°).

10-Rhodan-elaidinsäure. (Elaidinsäure-monorhodanid)

5 g Elaidinsäure-jodrhodanid werden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g Natriumbikarbonat 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird die noch heiße Lösung in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und solange unter Umrühren erhitzt, bis die seifenähnliche Masse vollkommen ölig geworden ist. Das Öl wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorkalzium getrocknet und mit einer Spatelspitze Tierkohle geschüttelt und filtriert. Der Äther wird im Vakuum abdestilliert, zurück bleibt ein hellgelbes, viskoses Öl. Ausbeute gut 3 g.

3,411 mg Sbst.: 0,102 ccm N 24,5° 753 mm
18,649 mg Sbst.: 10,700 mg $BaSO_4$
$C_{19}H_{33}O_2SN$ . Ber. N 4,13, S 9,44 . Gef. N 3,41, S 7,88.

Octadecanon-10-säure-1 (10-Ketostearinsäure).

12 g Elaidinsäure-jodrhodanid werden in einem Rundkolben in 100 ccm Methanol gelöst und mit 15 g Kaliumhydroxyd 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Danach wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert, wieder in Alkohol gelöst und nochmals mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man etwa 7 g der 10-Ketostearinsäure vom Smp. 74—75°.

4,822 mg Sbst.: 12,755 mg $CO_2$, — 4,830 mg $H_2O$
$C_{18}H_{34}O_2$ . Ber. C 72,5, H 11,5 . Gef. C 72,3, H 11,5.

Reduktion der 10-Rhodan-9-jod-stearinsäure (mit Zink und Eisessig).

5 g Elaidinsäure-jodrhodanid, in 100 ccm Eisessig gelöst, werden mit 10 g Zinkstaub 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden gehalten. Mit viel Wasser versetzt, fällt in quantitativer Ausbeute fast reine Elaidinsäure aus (Rh. Z. 89,5).

Ölsäure-jodrhodanid (10-Rhodan-9-jod-stearinsäure).

36 g Ölsäure werden in 100 ccm Benzol gelöst und unter Rückfluß zum Sieden gebracht. Nach Zugabe von 24 g Jod werden 300 ccm einer benzolischen Lösung von Jod und Rhodan innerhalb 1 Stunde zugetropft, die durch Umsatz von 60 g Bleirhodanid und 6 ccm Brom und nachträgliches Zugeben von 25 g Jod bereitet wird. Nach der Behandlung mit Natriumthiosulfat bleibt die Lösung noch dunkel gefärbt (Dijodidbildung). Man schüttelt solange mit kleinen Anteilen aktiver Kohle, bis das Filtrat hellgelb ist. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleiben 45 g eines viskosen Öles zurück. Auf die Reindarstellung des Ölsäurejodrhodanids wurde verzichtet.

Ölsäure-monorhodanid (10-Rhodan-ölsäure).

6 g Ölsäure-jodrhodanid werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g Natriumbikarbonat 7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und kurzem Aufkochen wird das Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt nach der Behandlung mit aktiver Kohle ein rot gefärbtes Öl zurück.

Octadecanon-10-säure-1 (10-Ketostearinsäure).

5 g Ölsäure-jodrhodanid werden, in 60 ccm Äthylalkohol gelöst, mit 5 g Kaliumhydroxyd 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fielen ca. 4 g eines noch unreinen Produktes aus, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Smp. 74—75° hatte. Ausbeute 2 g.

Reduktion des Ölsäure-jodrhodanids (mit Zink und Eisessig).

5 g Ölsäure-jodrhodanid werden, in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 10 g Zinkstaub 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Versetzen mit Wasser scheiden sich ca. 2 g eines festen Stoffes neben einem öligen Anteil aus. Der Niederschlag mit Methylalkohol gewaschen und darin umkristallisiert. Smp. 65—66°, J. Z. 0 (Stearinsäure).

14-Rhodan-13-jod-behensäure (Erucasäure-jodrhodanid).

Man löst 34 g Erucasäure mit 5 g Jod in 100 ccm Benzol und läßt eine Lösung von Jod und Rhodan in 300 ccm Benzol (hergestellt durch Umsatz von 40 g Bleirhodanid, 4 ccm Brom und Hinzufügen von 20 g Jod) in die siedende Lösung innerhalb 1 Stunde zutropfen. Nach der Behandlung mit Natriumthiosulfat und Abdestillieren des Benzols im Vakuum hinterblieben 51 g eines dunkelroten Öles. Zur weiteren Reinigung wurde das Öl in niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen und mit aktiver Kohle solange geschüttelt, bis das Filtrat nur noch schwachgelb gefärbt war. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers hinterblieb ein hellgelbes, viskoses Öl.

7,080 mg Sbst.: 3,130 mg AgJ
12,950 mg Sbst.: 5,530 mg $BaSO_4$
$C_{23}H_{42}SNJ$ . Ber. J 24,26, S 6,12 . Gef. J 23,90 S 5,87.

14-Rhodan-erucasäure (Erucasäure-monorhodanid).

10 g Erucasäure-jodrhodanid werden in 150 ccm Äthylalkohol und 3 Stunden unter Rückfluß mit 16 g Natriumbikarbonat gekocht. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Derselbe wird nach Trocknung mit Kalziumchlorid im Vakuum abdestilliert, wobei 6,5 g eines dunklen, viskosen Öles zurückbleiben. Dasselbe wird in 100 ccm niedrigsiedenden Petroläthers gelöst und mehrere Male mit kleinen Anteilen aktiver Kohle geschüttelt, bis das Filtrat hellgelb gefärbt ist. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt die 14-Rhodan-Erucasäure als hellgelbes, viskoses Öl zurück.

9,650 mg Sbst.: 3,105 mg $BaSO_4$
7,085 mg Sbst.: 0,110 ccm $N_2$ 22° 750 mm
$C_{23}H_{41}O_2SN$ . Ber. S 8,11, N 3,54 . Gef. S 4,42 N 1,77.

Dokosanon-14-säure-1 (14-Ketobehensäure).

1. 4 g Erucasäure-monorhodanid werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 6 g Kaliumhydroxyd 1,5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheiden sich ca. 3 g einer schmierigen Masse ab, aus der durch Umkristallisieren aus Alkohol ca. 1,5 g der Ketobehensäure vom Smp. 82—83° gewonnen werden konnten.
2. 6 g Erucasäure-jodrhodanid werden in 100 ccm Methylalkohol und 6 g Kaliumhydroxyd 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird der hellbraune Niederschlag abgenutscht (ca. 4 g) und in Methylalkohol gelöst. Man versetzt mit 5 ccm conc. Salzsäure, erhitzt etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade und gibt dann soviel ver-

dünnte Salzsäure zu, bis sich der entstandene Methylester vollkommen abgeschieden hat. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol hatte das Produkt einen Smp. von 57—58° (14-Ketobehensäuremethylester), Ausbeute ca. 3 g.

3,120 mg Sbst.: 8,590 mg $CO_2$ 3,320 mg $H_2O$
$C_{23}H_{44}O_3$. Ber. C 74,94, H. 12,04. Gef. C 75,09 . H 11,90.

Reduktion des Erucasäure-jodrhodanids mit Zink und Eisessig.

5 g Erucasäure-jodrhodanid werden, in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 10 g Zinkstaub 3,5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich 4 g eines schneeweißen Stoffes ab, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Smp. 63—65° hat (J. Z. 36,6). Nach weiterem Umkristallisieren ist der Smp. auf 66—68° gestiegen. Reine Behensäure konnte nicht gefaßt werden. Sicherlich lag aber ein Gemisch von Erucasäure und Behensäure vor.

Vinylessigsäure-jodrhodanid.

8,6 g Vinylessigsäure werden in 50 ccm Benzol unter Rückfluß zum Sieden gebracht. Innerhalb 1 Stunde läßt man eine Jodrhodan-Lösung zutropfen, die durch Umsatz von 45 g Bleirhodanid und 4,5 ccm Brom und nachträgliches Zugeben von 20 g Jod in 200 ccm Benzol bereitet wurde. Man hält noch 1 Stunde am Sieden und filtriert nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter. Man entfernt das Jod mit Natriumthiosulfat, trocknet die Lösung mit Kalziumchlorid und verjagt das Benzol im Vakuum. 18 g eines hellgelben Öles werden so erhalten.

Verseifung von Vinylessigsäure-jodrhodanid.

Man löst 8 g Vinylessigsäure-jodrhodanid in 150 ccm Alkohol und kocht 1 Stunde mit 10 g Kaliumhydroxyd. Schon nach wenigen Minuten verfärbt sich das Reaktionsgemisch und die Abscheidung eines tiefroten, viskosen Öles war zu beobachten (Kaliumsalz), das auch in den sonstigen üblichen Solventien unlöslich ist. Man versetzt mit verdünnter Salzsäure (keine Schwefelwasserstoffentwicklung) und äthert aus. Die ätherische Lösung hinterließ ein schwefelhaltiges, jod- und stickstoffreies, tiefrotes, zähflüssiges Öl.

Antipyrin und Jodrhodan.

4 g Antipyrin werden in 50 ccm Benzol gelöst und in einem Scheidetrichter mit 100 ccm einer Jodrhodan-Lösung, die durch Umsatz von 10 g Bleirhodanid mit einem ccm Brom und nachträglichem Zufügen von 4 g Jod bereitet wurde, 2 Stunden zusammengebracht. Schon nach einiger Zeit fällt ein rotbraunes, zähklebriges Produkt aus, das sich beim Schütteln mit Natriumthiosulfat unter Entfärbung wieder auflöste. Aus der jodfreien, schwachgelblich gefärbten Lösung konnten ca. 2 g des Monorhodanids des Antipyrins vom Smp. 146—147° gefaßt werden.

Bis-(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolonyl)-4-disulfid.

1 g Antipyrin werden in 10 ccm Eisessig gelöst und unter Umrühren 3 g Eisenrhodanid zugegeben. Zur schnellen Lösung des letzteren gibt man noch 20 ccm Methylalkohol hinzu, den man danach auf dem Wasserbade verjagt. Man erhitzt unter Umrühren noch $^1/_2$ Stunde und macht mit verdünnter Natronlauge alkalisch. Das Filtrat wird stark eingeengt, wobei sich beim Erkalten ca. 0,4 g Antipyrindisulfid ausscheiden, das nach Umkristallisieren aus siedendem Alkohol einen Smp. von 256° zeigt.

### Äthylen-jodrhodanid (α-Jod-β-rhodan-äthan).

In einem 500 ccm Weithalskolben mit 100 ccm Benzol (Temp. während des Versuches 50—60°) wird unter Erhitzen auf dem Wasserbade ein regelmäßiger, langsamer Äthylenstrom (aus 125 g $C_2H_5OH$ und 350 g $H_2SO_4$; Reaktionskolben im Ölbad von 145—150°) geleitet, den man durch 2 Waschflaschen mit 4 n-Natronlauge und ein langes Chlorkalziumrohr gereinigt und getrocknet hat. Gleichzeitig tropft man innerhalb 6 Stunden in die Lösung eine durch Umsatz von 30 g Bleirhodanid mit 3 ccm Brom und nachträgliches Hinzufügen von 12,7 g Jod in 200 ccm Benzol dargestellte Jodrhodan-Lösung. Ist alles zugetropft, läßt man erkalten, filtriert, entfernt das Jod durch Natriumthiosulfat, trocknet die Lösung mit Kalziumchlorid und verjagt das Benzol im Vakuum unter ganz schwacher Erwärmung. Etwa 1,5 g eines hellgelben, viskosen Öles bleiben zurück.

Bei Wiederholung des Versuches waren die Versuchsbedingungen etwas geändert. Das schnelle Einleiten des Äthylens, das Erhitzen der benzolischen Lösung auf Zimmertemperatur, auch die Einwirkung von Äthylen auf die Jodrhodan-Lösung in Benzol bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Licht mittels einer Schüttelbirne verursachte, daß neben der Anlagerung von Jodrhodan die Addition von Jod an Äthylen zur Hauptreaktion geworden war. Auch konnte bei diesen Versuchen das Jodrhodanid nur als rotes (scheinbar verfärbtes) Öl erhalten werden.

### Verseifung des Äthylen-jodrhodanids.

1 g Äthylen-jodrhodanid werden mit 50 ccm Alkohol und 2 g Kaliumhydroxyd, 3,5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein ätherlösliches, rotes Produkt aus, das sich als schwefelhaltig, aber jod- und stickstoffrei erwies. Weder Schwefelwasserstoff, noch Azetaldehyd konnte beim Versetzen mit Schwefelsäure festgestellt werden.

### Anlagerung von Jodrhodan an Azetylen.

Man leitet Azetylen bei Zimmertemperatur in eine durch Umsatz von 30 g Bleirhodanid, 3 ccm Brom und 12,7 g Jod in 200 ccm Benzol hergestellte Lösung von Jod und Rhodan. Gelangt das technische Kalziumkarbid zur Anwendung, so wird das Gas zuvor mit conc. Salpetersäure, der etwas Kupfernitrat zugesetzt ist, verdünnter Natronlauge und Chlorkalzium gereinigt und getrocknet. Sind etwa 250 L. Azetylen eingeleitet worden, wird in einen Scheidetrichter filtriert, das Jod mit Natriumthiosulfat entfernt und nach dem Trocknen der Lösung mit Kalziumchlorid die benzolische Lösung im Vakuum unter gelindem Erwärmen auf 50 ccm eingeengt. Versetzt man dieselbe mit Pentan, so scheiden sich etwa 2 g eines dunkelroten, sehr viskosen Öles ab, das unter Jodabscheidung allmählich polymerisiert.

### Verseifung des Anlagerungsproduktes von Jodrhodan an Azetylen.

Ein in obiger Weise behandelter Azetylenstrom wird in siedendes Benzol eingeleitet unter gleichzeitigem Zutropfen von 200 ccm benzolischer Jodrhodanlösung innerhalb 1,5 Stunden, die durch Umsatz von 30 g Bleirhodanid, 3 ccm Brom und 12,7 g Jod hergestellt wurde. Nach etwa 3 Stunden wird der Versuch unterbrochen, das Filtrat mit einer conc. Natriumthiosulfatlösung entfärbt und die benzolische Lösung mit 15 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Äthylalkohol versetzt. Die anfangs nur schwach gelblich gefärbte Lösung nahm auf diesen Zusatz eine tiefrote Färbung an. Das Reaktionsge-

misch wurde im Vakuum auf 50—80 ccm eingeengt und mit 15 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Alkohol 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure erwies sich das in Äther aufgenommene rote Produkt als jod- und stickstoffrei, aber stark schwefelhaltig. Eine Schwefelwasserstoffentwicklung war nicht zu beobachten.

### Styrol-jodrhodanid.

10,5 g Styrol werden, in 100 ccm Benzol gelöst, mit einem Körnchen Jod unter Rückfluß zum Sieden gebracht. In die Lösung tropft man gleichzeitig eine Lösung von Jodrhodan in 200 Benzol, die durch Umsatz von 45 g Bleirhodanid, 4,5 ccm Brom und 19 g Jod hergestellt wurde. Die eintropfende Lösung wurde momentan entfärbt, bis der von vornherein genommene Überschuß an Jodrhodan sich dadurch bemerkbar machte, daß die Reaktionsflüssigkeit gefärbt blieb. Eine Polymerisation in der Reaktionsflüssigkeit war nicht zu beobachten. Man unterbrach die Zufuhr des Jodrhodans und ließ erkalten, entfernte den Überschuß mit Thiosulfat und verjagte das Benzol im Vakuum. Ein rotbraunes, sehr viskoses, zu Tränen reizendes Öl blieb zurück, das mit einem polymeren Anteil durchmischt war. Man löste in Methanol, fällte mit Wasser, nahm in Äther auf und versetzte die eingeengte ätherische Lösung mit Pentan. Das sich ausscheidende Styrol-jodrhodanid, dem an sich eine hellgelbe Farbe zukommen dürfte, erwies sich in abgetrennter Form als durchaus unbeständig. An der Luft aufbewahrt, war es schon nach einigen Tagen unter Jodabscheidung fast vollständig polymerisiert.

### Verseifung des Styrol-jodrhodanids.

1. Mit 3 n KOH: Ein aus 10,5 g Styrol hergestelltes Styrol-jodrhodanid wird mit 37 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Äthylalkohol 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden gehalten. Man filtriert in einen 2 L-Kolben, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und füllt mit Wasser auf 1000 ccm auf, verbindet mit einem absteigenden Kühler und erhitzt den Kolbeninhalt zum kräftigen Sieden. Mit dem Wasserdampf geht ein hellgelbes, schwefelhaltiges, aber jod- und stickstoffreies Öl über in einer Ausbeute von ca. 1—2 g. Im Kolben war eine zähklebrige Masse verblieben, die außer Schwefel noch Stickstoff enthielt.

2. Mit KOH und $K_2PbO_2$: Die aus 10,5 g Styrol hergestellte Menge Styrol-jodrhodanid wird in 200 ccm Äthyalkohol gelöst, mit 80 g Kaliumhydroxyd und 65 g Bleioxyd und danach mit 200 ccm Wasser versetzt und 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Filtrat wird in einem 2-L-Kolben angesäuert und mit Wasser auf 1,5 L aufgefüllt. Beim lebhaften Sieden der Mischung ging mit dem Wasserdampf ein hellgelbes, schwefelhaltiges Öl über, das wie oben stickstoff- und jodfrei war. Der Versuch erwies sich als weitgehend analog wie 1. Bleisulfid war nur wenig entstanden; eine zyklische Verbindung des Schwefels ist wahrscheinlich.

### Anethol-jodrhodanid.

In eine auf 37 g Bleirhodanid, 3,7 ccm Brom und 15,3 g Jod hergestellte Lösung von Jodrhodan in 100 ccm Benzol werden 14,8 g Anisöl (DAB 6) gegeben; dabei tritt merkliche Erwärmung ein. Nach 12 Stunden entfärbt man das Filtrat mit Natriumthiosulfat, trocknet die Lösung und verjagt das Benzol unter gelindem Erwärmen im Vakuum. Dabei färbte sich das Benzol gegen Ende wegen der Zersetzung des Reaktionsproduktes tief violett. Etwa 25 g einer zähklebrigen, dunkelrotbraunen Masse konnten so erhalten werden.

Tiglinsäure, Zimtsäure, Salizylsäure und Jodrhodan.

In die siedende benzolische Lösung einer der Säuren wurde eine Lösung von Jodrhodan in Benzol zugetropft. Bei der Aufbereitung im üblichen Sinne wurde stets der Ausgangsstoff zurückgewonnen.

## F. Notiz über das Bromrhodan.

Hatten die vorstehenden Versuche eindeutig die Existenz des Jodrhodans erbracht, so lag der Gedanke einer Verbindung auch zwischen Brom ud Rhodan nahe.

Vergleicht man das von N. Bjerrum und A. Kirschner [25]) gemessene Normalpotential von Rhodan/Rhodan-Ion (0,796 Volt) mit dem Normalpotential des Broms (1,090), so ist die Diskrepanz zwischen Brom und Rhodan sogar noch etwas höher (0,294) als zwischen Jod und Rhodan (0,256). Die Voraussetzungen für die Existenz eines Bromrhodans waren in Anbetracht des Jodrhodans durchaus gegeben. An eine lockere, nur im Sinne des Gleichgewichtes

$$Br_2 + (SCN)_2 \rightleftarrows 2\ Br.\ SCN$$

vorhandene Verbindung mußte aber auch hier von vornherein gedacht werden.

Bei Versuchen, das Bromrhodan aus conc. Lösungen von Rhodan und Brom in Benzol mit Pentan zu fällen, wurde ein hellrotes, weitgehend beständiges, viskoses Öl erhalten, das sich im Präparatenglas mehrere Stunden ohne jegliche Zersetzung hielt. Außer diesem Hinweis scheint mir ein Versuch von Wichtigkeit, der die Herstellung eines einheitlichen Polymerisationsproduktes zum Ziel hatte. Versetzt man nämlich das mit Pentan ausgefällte hellrote Öl mit Äthylchlorid, so wird das Öl durch die starke Abkühlung zunächst fest. Die niedrige Temperatur bewirkte aber eine nur langsame Polymerisation. Überraschend ist die sehr helle, nur etwas gelblich scheinende Farbe des Polymerisationsproduktes. Die Versuche wurden nicht weiter verfolgt.

Um der Existenz einer Verbindung zwischen Brom und Rhodan eine noch größere Wahrscheinlichkeit zu geben, sollte wie beim Jodrhodan eine Anlagerung an ungesättigte Verbindungen versucht werden. Die Voraussetzungen für die Isolierung eines auch nur angenähert reinen Produktes waren von vornherein nicht gegeben, da Brom in den meisten Fällen zu energisch wirkt, mit einer starken Bromierung also gerechnet werden mußte.

Man setzte 40 g Bleirhodanid mit 4 ccm Brom in 100 ccm Benzol um, filtrierte in einen Topftrichter und gab 0,8 ccm Brom hinzu. Ein fünffacher Rhodanüberschuß wurde deshalb genommen, um das Gleichgewicht zwischen Brom, Rhodan und Bromrhodan zu Gunsten des Bromrhodans zu verschieben. Man tropfte die Reaktionsflüssigkeit in eine Lösung von 7 g Erucasäure und 50 ccm Benzol bei Zimmertemperatur. Während zu Anfang des Versuches die einfallenden Tropfen entfärbt wurden, die benzolische Lösung der Erucasäure farblos blieb, nahm diese über Gelb und Orange gegen Ende die Farbe der Bromrhodanlösung an (rot). (Beweis der Bindung von Bromrhodanid: Für ein Dibromid war nicht genügend Brom vorhanden!) Zeit des Zutropfens ca. 20 Minuten. Nach einer Viertelstunde wurde die Lösung im Scheidetrichter mit 200 ccm einer 10%igen Kaliumjodid-Lösung versetzt und mit Natriumthiosulfat entfärbt. Nach dem Trocknen der Lösung mit

Kalziumchlorid hinterblieb beim Abdestillieren des Benzols im Vakuum ein rotgelbes, sehr viskoses, klares Öl.

War mit dieser Isolierung die Existenz des Bromrhodans fast bewiesen, so war es interessant, die Verseifungsprodukte des Bromrhodanids zu studieren. Eine Reaktion nach I (analog dem Jodrhodanid) wäre denkbar gewesen:

(I) $$-\underset{\cdot}{\overset{SCN}{CH}}-\underset{\cdot}{\overset{Br}{CH}}- \longrightarrow -\underset{\cdot}{\overset{SCN}{C}}=CH- \longrightarrow -\underset{\cdot}{\overset{SH}{C}}=CH- \longrightarrow -CO\cdot CH_2-,$$

doch erlaubt das höhere Normalpotential des Broms in primärer Reaktion keine Abspaltung von HBr.

Ebenso eine Reaktion nach II,

(II) $$-\underset{\cdot}{\overset{SCN}{CH}}-\underset{\cdot}{\overset{Br}{CH}} \longrightarrow -\underset{\cdot}{\overset{Br}{CH}}=C- \longrightarrow -C\equiv C- \searrow$$

$$-CH=CH\,.\,CH=CH-$$

Doch keine der beiden vermuteten Reaktionen trat ein. Zwar wurde Schwefelwasserstoffentwicklung festgestellt, doch die Isolierung von etwa 1—2 gr einer nur C, H und O enthaltenen schneeweißen, bei 45° schmelzenden Substanz läßt das Gebiet der Umwandlungsprodukte der Bromrhodanide augenblicklich noch dunkel erscheinen.

Vorstehende Arbeit wurde unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann im Institut für Pharmazie und chemische Technologie der Universität Münster ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann danke ich für seine mir in so reichem Maße zuteil gewordene Unterstützung und besonders für die vielen Anregungen, die stets von neuem mein Interesse an dieser Arbeit erweckten.

## Lebenslauf.

Als Sohn des Stadtoberinspektors Heinrich Große-Oetringhaus wurde ich, Hellmuth Große-Oetringhaus, am 1. Februar 1912 zu Dortmund-Dorsfeld geboren. Nach einer 9-jährigen Besuchszeit absolvierte ich die Oberrealschule zu Dortmund Ostern 1931 und begann im selben Jahre mein Studium in Göttingen in Mathematik, Physik und Chemie als Philologe. Schon im dritten Semester ging ich zur reinen Chemie über und arbeitete noch in Göttingen über qualitative Analyse. Nach einem weiteren Semester an der Universität Köln verbrachte ich vom 5. Semester an den Rest meines Studiums in Münster, woselbst ich am Anfang des Jahres 1934 mein erstes Verbandsexamen ablegte. Noch bevor ich mich zum 2. Verbandsexamen meldete, begann ich meine Dissertation bei Herrn Prof. Dr. Kaufmann auf dem Gebiete der Öle und Fette, die ich zu Anfang in meinem Privatlabor bei meinen Eltern durchführte. Durch eine Explosion, bei der ich das rechte Auge verlor, ruhte die Arbeit über 4 Monate. Doch schon im Sommer 1935 legte ich das 2. Verbandsexamen ab, nahm meine Doktorarbeit wieder auf und schloß Ostern 1936 damit ab.

Meine Lehrer waren: Courant, Darapsky, Druxes, Durau, Ernst, Falkenhagen, Franck, Jander, Jenckel, Kaufmann, Langenbeck, Ley, Lindow, Loevenich, Micheel, Neugebauer, Nohl, Pohl, Schenck, Seyfarth, Windaus, Wintgen, Zimmermann.